T.C
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANAEROBİK ÇÜRÜTME PERFORMANSINA ETKİLERİ

Nurcan ATEŞ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Tezin Amacı ve Kapsam 3
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 4
2.1. Atıksu Arıtımında Manyetik Nanopartiküller 4
2.2. Manyetik Nanopartikül Sentez Çalışmaları 5
2.3. Manyetik Nanopartiküllerin Anaerobik Çürütücü Üzerine Etkileri ile İlgili Çalışmalar 9
3. MATERYAL ve YÖNTEM 15
3.1. Materyal 15
3.1.1. Nanoteknoloji 15
3.1.1.1 Nanoteknoloji uygulama alanları 15
3.1.1.2. Nanoteknolojinin su mikrobiyolojisinde kullanımı 16
3.1.1.3. Nanoteknolojide çevresel uygulamalar 18
3.1.2. Nanopartiküller 20
3.1.2.1. Nanopartikül çeşitleri 21
3.1.3 Nanopartikül Karakterizasyonu 23
3.1.3.1. Morfolojik özellikler 23
3.1.3.2. Yapısal özellikler 24
3.1.3.3. Partikül büyüklüğü ve yüzey alan 24
3.1.4. Fizikokimyasal özellikler 25
3.1.4.1 Elektronik ve optik özellikler 25
3.1.4.2. Manyetik özellikler 26
3.1.4.3. Mekanik özellikler 26
3.1.5. Nanopartiküllerin çevresel durumları 27
3.1.6. Anaerobik çamur çürütme 28
3.1.6.1 Ananerobik arıtım mikrobiyolojisi 30
3.1.6.2. Anaerobik arıtım basamakları 31
3.1.6.3. Anaerobik çürütme prosesini etkileyen faktörler 37
3.1.7. Manyetik demir oksit nanopartiküller 39
3.1.7.1. Demir oksit yapılar 39
3.1.7.2. Demir oksit yapıların manyetik özellikleri 41
3.1.7.3. Demir oksit nanopartükül modifikasyonu 42
3.1.8. Manyetik demir oksit nanopartikül sentezi 44
3.2. Yöntem 46
3.2.1. Manyetik demir oksit nanopartikül sentez yöntemleri 46
3.2.1.1. Birlikte çökeltme 47
3.2.1.2. Termal bozunma 48
3.2.1.3. Sol-jel yöntemi 49
3.2.1.4. Mikroemülsiyon 50
3.2.1.5. Hidrotermal yöntem 52
3.2.1.6. Solvo -termal yöntem 53
3.2.1.7. Sono-kimyasal yöntem 53
3.2.2. Birlikte çökeltme yöntemi ile Fe_3O_4 sentezi 55
3.2.3. Deneysel düzenek ve anaerobik çürütücülerin işletimi 56
3.2.4. Biyogaz hacminin belirlenmesi 58

3.2.5. Kimyasal analizler 59
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 60
4.1. Sentezlenmiş Fe_3O_4 ve Manyetik Özellikleri 60
4.2. Anaerobik Çürütücüler İçin Kullanılan Çamurların Karakterizasyonu 61
4.3. Anaerobik Çürütme ve Fe_3O_4 62
4.3.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin anaerobik çürütme performansına etkileri 63
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 67
ÖZGEÇMİŞ 80

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MANYETİK NANOPARTİKÜLLERİN ANAEROBİK ÇÜRÜTME PERFORMANSINA ETKİLERİ

Nurcan ATEŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem DEMİR
Yıl:2020, Sayfa:80

Anaerobik çürütme, atıksu arıtma tesislerinde üretilen çamuru stabilize etmek ve yenilenebilir enerji üretmek için yaygın olarak kullanılan işlemlerden biridir. Arıtma çamurlarının anareobik olarak çürütülmesi modern atıksu arıtma tesislerinde giderek yaygınlaşmakta ve anaerobik çürütme sistemleri özellikle büyük kapasiteli tesislerin önemli bir parçası haline gelmektedir. Anaerobik çürütmede organik maddeler metan, karbon dioksit, hidrojen sülfit, amonyak ve yeni bakteri biyokütlesine neredeyse tamamen dönüşmektedir. Anaerobik çürütme, bir dizi mikroorganizma grubu tarafından gerçekleştirilir ve bu nispeten yavaş bir işlemdir.
Günümüzde, bilimsel araştırmalar için yeni bir alan olan nanoteknolojideki gelişmeler, nanopartiküllerin birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Kullanım alan ve uygulama yöntemlerinin artması sonucunda nanomateryallerin, çevre ile etkileşimleri de giderek artmıştır. Nanopartikülleri anaerobik çürütücülerdeki metan üretimi ve stabilizasyon üzerine etkileri son yıllarda dikkat çeken bir konu halinde gelmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküller, en bilinen nanopartüküllerden biridir.
Bu çalışmada, nanopartikül uygulamaları hakkında bilgiler verilmiş ve manyetik nanopartiküllerin, özellikle de Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerinin, atıksu arıtma tesislerindeki anaerobik çürütücü üzerine etkileri ile ilgi çalışmalar ele alınmıştır. Ayrıca, laboratuvar ortamında birlikte çökeltme yöntemi ile Fe_3O_4 manyetik nanopartikülü sentezlenmiş, manyetik özellikleri değerlendirilmiştir. Fe_3O_4 sentezlendikten sonra farklı konsantrasyonlarda anaerobik çürütücülere ilave edilerek biyogaz değişimi yönünden incelenmiştir. Fe_3O_4 konsantrasyonu artması ile biyogaz artışı görülmüş ve Fe_3O_4 kullanılmayan kontrol düzeneklerindeki ortalama biyoaz hacmi 428.9 mL iken 0.3 g/L Fe_3O ilavesinde 572.8 mL biyogaz elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Stabilizasyon, anaerobik çürütme, metan üretimi, nanopartikül, Fe_3O_4

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECTS OF MAGNETIC NANOPARTICULES ON ANAEROBIC CORRUPTION PERFORMANCE

Nurcan ATEŞ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem Demir
Year: 2020, Page:80

Anaerobic digestion is one of the commonly used processes to stabilize the sludge produced in wastewater treatment plants and to produce renewable energy. Anareobic digestion of treatment sludges is becoming increasingly common in modern wastewater treatment plants, and anaerobic digestion systems are becoming an important part of particularly large-capacity facilities. Organic materials in anaerobic digestion are almost completely transformed into methane, carbon dioxide, hydrogen sulfide, ammonia and new bacterial biomass. Anaerobic digestion is carried out by a number of microorganism groups, and this is a relatively slow process.

Today, advances in nanotechnology, a new area for scientific research, have enabled nanoparticles to be used in many areas. As a result of the increasing usage and application methods, the interaction of nanomaterials with the environment has also increased. The effects of nanoparticles on methane production and stabilization in anaerobic digesters have become a remarkable subject in recent years. Fe_3O_4 nanoparticles are one of the most known nanoparticles.

In this study, information about nanoparticle applications is given and the studies related with the effects of magnetic nanoparticles, especially Fe_3O_4 magnetic nanoparticles, on anaerobic digesters in wastewater treatment plants are discussed. In addition, Fe_3O_4 magnetic nanoparticle was synthesized by the co-precipitation method in the laboratory and its magnetic properties were evaluated. After synthesizing Fe_3O_4, it was added to anaerobic digesters in different concentrations and examined for biogas exchange. Biogas increased with the increase in Fe_3O_4 concentration, and the average biogas volume in the control devices without Fe_3O_4 was 428.9 mL, while 572.8 mL of biogas was obtained with the addition of 0.3 g / L Fe_3O_4.

KEY WORDS: Stabilization, anaerobic digestion, methane production, nanoparticle, Fe_3O_4

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde, kendisine danıştığım zaman bana kıymetli zamanını ayırmaktan çekinmeyen, sabırla ve ilgiyle bana yaklaşan, güler yüzünü ve samimiyetini hiçbir şeklide esirgemeyen ve gelecekteki meslek hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Özlem DEMİR' e emeklerinden dolayı en içten samimiyetimle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda engin laboratuvar bilgileriyle ve katkılarıyla bana destek olan Doç Dr. Deniz UÇAR'a, çalışmalarım sırasında maddi/manevi her şekilde yanımda olan Ezgi Sühel AKTAŞ ve Ahmet TEL'e, ayrıca laboratuvardaki çalışma grubu arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim /öğretim hayatım süresince desteklerini yanımda hissettiğim, beni bu günlere getiren, her zaman yanımda olan Ailem'e, sabır ve ilgi ile bana destek veren Remziye Sarraoğlu'na da yürekten teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Nanopartiküllerin doğaya salınım yolları 19
Şekil 3.2. Anaerobik arıtım basamakları 31
Şekil 3.3 Asetonojen ve metanojenkademeleri 34
Şekil 3.4.Metan gazı üretim aşaması 35
Şekil 3.5. Manyetit, maghemit, hematitin kristal yapıları 40
Şekil 3.6. Manyetitin kristal yapısı 41
Şekil 3.7. Demir oksit yüzey modifikasyonu şematik gösterimi 43
Şekil 3.8. Üç farklı yol ile sentezlenen çalışmaların karşılaştırılması 45
Şekil 3.9. Birlikte çökeltme yöntemi ile sentez 48
Şekil 3.10. Mikroemülsiyon yöntemi ile sentez 51
Şekil 3.11. Hidrotermal yöntem ile sentez 52
Şekil 3.12. Fe_3O_4 sentezleme aşamaları 56
Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan örnek reaktör şeması 57
Şekil 3.14. Reaktör kurulumu 58
Şekil 3.15. Biyogaz çıkışı 59
Şekil 4.1. Fe_3O_4 nanoparçacıkları 60
Şekil 4.2. Fe_3O_4 konsatrasyonu ile biyogaz değişimi 64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Su ve atıksu teknolojileri için uygulanan nanomalzem türleri 17
Çizelge 3.2. Nano materyallerin özellikleri, uygulamaları ve yenilikçi yaklaşımları..... 22
Çizelge 3.3 Anaerobik çamur çürütme avantaj ve dezavantajları 29
Çizelge 3.4. Demiroksit nanopartiküllerin fiziksel ve manyetik özellikleri 42
Çizelge 3.5. Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması 55
Çizelge 3.6. Reaktör için kullanılacak dozlar..... 57
Çizelge 4.1. Elemental Analiz..... 60
Çizelge 4.2 XRD Analizi 61
Çizelge 4.3.Geri Devir Çamuru ve Anaerobik Aşı Çamurun Özellikleri 61
Çizelge 4.4 Anaerobik çürütülerdeki biyogaz hacimleri 63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AD	Anaerobik Arıtım
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AKM	Askıda Katı Madde
AMX	Sonokatalitik Degredasyon
BMP	Biyokimyasal Metan Potansiyel
C/N	Karbon ve Azot oranı
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
FNA	Serbest Nitröz Asit
HRT	Hidrolik Tutma Süresi
KOI	Kimyasal Okisjen İhtiyacı
$KOI_ç$	Çözünmüş Kimyasal Okisjen İhtiyacı
LSPR	Lokalize Yüzey Plazma Rezonansı
MF	Manyetil Sıvı
NP	Manyetik Nanopartikül
OLR	Organik Yükleme Hızı
ROM	Refrakter Organik Madde
SRT	Katı Tutma Süresi
SS	Kanalizasyon Çamuru
TMD-ND	Metal-dikhalgenjen Nanodotu
TH	Temel Hidroliz
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskop
UAKM	Uçucu Askıda Katı Madde
US	Ultrason
VS	Uçucu Katı
VSM	Manyetometre
ZVI	Sıfır Değerlikli Demir
XRD	Işın Kırınımı

1. GİRİŞ

Atıksu arıtma tesislerinin sayısının artması, tesislerde üretilen çamur miktarının artışını da beraberinde getirmektedir. Atıksu arıtma tesislerinin karşılaştığı en büyük zorluklardan biri atık aktif çamurun çok fazla üretilmesidir. Atık aktif çamur arıtımı ve bertarafının temel amaçları, çamurda bulunan organik maddelerin stabilizasyonu, suyun bir kısmının uzaklaştırılmasıyla atılacak çamur hacminin azaltılması, patojenlerin imha edilmesi ve kullanılabilen yan ürünlerin toplanmasıdır. Atık aktif çamurun uygun olmayan bir şekilde arıtılması ve bertaraf edilmesi, ikincil kirliliğe neden olmakta ve çevreye önemli riskler taşımaktadır (Liu ve ark., 2018). Bundan dolayı, çamur miktarını azaltabilen ve aynı zamanda enerji geri kazanımı sağlayabilen atık aktif çamur arıtım stratejileri son zamanlarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir (Wang ve ark., 2018).

Arıtma çamuru için enerji kazanım ve çevresel sürdürülebilirlik açısından en uygun yöntem olarak anaerobik çürütme önerilmektedir. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılan en eski arıtım teknolojilerindendir. Arıtma çamurlarının anaerobik olarak çürütülmesi modern atıksu arıtma tesislerinde yaygınlaşmaktadır. Anaerobik parçalanma sistemleri özellikle de büyük kapasiteli arıtma tesislerin önemli bir parçası haline gelmektedir (Ünşar ve Perendeci, 2016). Kısacası, anaerobik çürütücü, atıksu çamurunu stabilize etmek ve biyogaz için yenilenebilir enerji üretmek için en yaygın olarak kullanılan işlemlerden biridir (Skinner ve ark., 2015; Suanon ve ark., 2016).

Nanoteknoloji, son on yılda bilim ve teknolojideki en önemli gelişmelerden biri olarak kabul edilmektedir. Nanometrik boyut aralığındaki parçacıklar nanopartiküller olarak adlandırılır. Boyut, büyük ölçüde bunların sentezi için kullanılan işleme bağlıdır. Nano boyut, hücre zarlarına nüfuz etme kabiliyetini belirlediği için biyolojik sistemler ile etkileşimin kardinal özelliğidir, böylece biyolojik bariyerler arasında geçişi, bağışıklık sistemi ile etkileşimi, alımını,

absorpsiyonunu, dağılımını ve metabolizmasını kolaylaştırır (Abdelsalam ve ark., 2016). Nanopartiküller, 1 ila 100 nm arasında boyutlara sahip olan ve yüzey yükü, yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle yüksek reaktivite, yüksek özgüllük ve dağılabilirlik gibi bazı benzersiz spesifik fizikokimyasal özellikler ile karakterize edilen bir partikül grubu olarak tanımlanır (Turan ve ark., 2019). Bu benzersiz özellikler nanopartikül maddelerin endüstriyel alanda kullanımları için avantaj sağlamaktadır. Yapısal özelliklerinin yanı sıra az atık oluşumu ve ekonomik olma özelliklerine de sahiptir (Ünşar ve Perendeci, 2016).

Anaerobik çürütme işlemi, normalde üç basamaktan oluşur (hidroliz, asitlenme ve metanojenez), ilk adım olarak bilinen çamurun hidrolizine daha fazla dikkat edilir. Çamurun biyolojik enzimler tarafından hidrolizi, son yıllarda giderek daha fazla araştırılmaktadır ve çok sayıda enzimin (amilaz, proteaz, lipazlar ve endo-glikanazların vs.), biyolojik olarak parçalanabilen partikül organik maddelerin hidrolizinde önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir (Zhou ve ark., 2015). Anaerobik çürütmede asitleşme fazının performansı da son derece önemlidir, çünkü özellikleri ve kimyasal bileşimi sonraki metanogenezi doğrudan etkileyebilir. Ayrıca, bazı karmaşık organik atıklar için, hidroliz ve asit oluşumu anaerobik çürütme prosesi sırasında hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir (Liu ve ark., 2012). Son yıllarda, metan üretimi ve proses stabilitesi için anaerobik çürütücülerde nanopartiküllerin eklenmesi büyük ilgi görmektedir (Noonari ve ark., 2019). Nanopartiküllerin ayrıca anaerobik çürütücü hidrolizini hızlandırdığı, metan verimini arttırdığı ve stabilize edilmiş çamur ürettiği belirlenmiştir (Suanon ve ark., 2016).

Bu tez çalışmasında, nanopartikül çeşitleri, karakterizasyonu, sentezleri, uygulamaları, özellikleri hakkında bilgiler verilmiş ve nanopartiküllerin, özellikle de Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerinin, atıksu arıtma tesislerindeki anaerobik çürütücüde performansları ile ilgi çalışmalar ele alınmıştır**.** Bununla birlikte, Fe_3O_4 manyatik nanopartikülü birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiş ve bu partikülün manyetik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, sentezlenen Fe_3O_4 laboratuvar ölçekli küçük anaerobik çürütücülere farklı konsantrasyonlarda eklenerek biyogaz üretimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

1.1. Tezin Amacı ve Kapsam

Günümüzde bilimsel araştırmalar için yeni bir alan olan nanoteknolojideki gelişmeler, nanopartiküllerin birçok alanda kullanılmasını sağlamıştır. Kullanım alan ve uygulama yöntemlerinin artması sonucunda nanomateryallerin, çevre ile etkileşimleri de giderek artmıştır. Nanopartikülleri anaerobik çürütücülerdeki metan üretimi ve stabilizasyon üzerine etkileri son yıllarda dikkat çeken bir konu halinde gelmiştir. Ayrıca çamur stabilizasyonunda önemli bir yere sahip olup, anaerobik çürütücülerin bazı hız sınırlayıcı adımları proses performansını etkilemektedir. Literatürdeki çalışmalar az sayıda olsa bile nanopartüküllerin ananerobik çürütmede biyogaz eldesini arttırmaya yönelik olduğu bildirilmiştir.

Dünyada enerji kaynaklarının tükenmesi, çevre problemlerinin artması sonucunda sürdürülebilir kalkınma için alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Çevre ve insan sağlığı açısından etki ve risk alanları hakkında çok fazla bilgiye sahip olunmamasına rağmen nanoteknolojik gelişmelerde hızlı bir artış gözlenmektedir.

Bu çalışmadada, manyetik nanapartiküllerin anaerobik çürütücü performansı üzerine etkileri değerlendirilerek özellike Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin etkileri üzerinde durulmuştur. Laboratuvar ortamında, birlikte çökeltme yöntemi ile Fe_3O_4 manyetik nanopartikülü sentezlenmiş ve manyetik özellikleri değerlendirilmiştir. Fe_3O_4 sentezlendikten sonra 0-0.3 g/L konsantrasyonlarda anaerobik çürütücülere ilave edilerek biyogaz değişimi yönünden incelenmiştir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Atıksu Arıtımında Manyetik Nanopartiküller

Ferromanyetik malzemeler, harici bir manyetik alan (veya elektrik akımı) tarafından güçlü bir şekilde çekilebilir ve kalıcı mıknatıslar haline gelebilir. Bu eşsiz özellik ilk olarak Dünya'da sıklıkla bulunan doğal demir minerali Fe_3O_4 nanoparçacıkları için gözlemlenmiştir (Babincova ve Babinec, 2009). Fe_3O_4 nanoparçacıkları mıknatıs tozundan daha pahalıdır. Manyetik bir malzeme olarak bilinen Fe_3O_4, manyetik alan üretebilir ve Fe (II) ve Fe (III) 'e iyonize edilebilir. Harici bir manyetik alanın yardımıyla, katı-sıvı ayrılma probleminin aşılmasında daha başarılı olmuştur (Gupta ve Nayak, 2012).

Fe_3O_4 nanopartikülleri, atıksu arıtımında sıklıkla kullanılır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonu gidermek için birlikte çökeltilerek metal bağlanması için uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Gupta ve Nayak 2012). Atıksu arıtımında Fe_3O_4 eklenmesi, aktif çamurdaki demir bileşiklerini mıknatıslayabilir ve manyetik kuvvetler birleştirilerek, çamur çökeltme verimliliği arttırılmıştır (Ozaki ve ark., 1991; Hattori ve ark., 2001).

Patel ve ark. (2013), su/yüzey aktif madde mol oranı, reaktan konsantrasyonu, yağ uzunluğu ve yüzey aktif madde gibi faktörleri değiştirerek manyetik Fe_3O_4 fotokatalistlerini mikroemülsiyon sentezi ile hazırladılar. Elde edilen manyetik Fe_3O_4 nano parçacıklarının boyutu 20-50 nm arasındaydı. Florürün maksimum uzaklaştırılması, pH 7'de, 0.4 gm/L, süre 40 dakikalık bir adsorban dozu ile gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, malzemenin florür için daha fazla çalışmanın devam ettiği mükemmel bir adsorbe edici malzeme olabileceği sonucuna varıldığını bildirmişlerdir (Patel ve ark., 2013).

Fe_3O_4 nanoparçacıkları da boyaların hızlı bir şekilde giderimini sağlayabilir (Ghaedi ve ark., 2015).

Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonu gidermek çin birlikte çökeltilerek metal bağlanması için uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Chen ve ark., 2018).

Farklı araştırmacılar, anaerobik çürütmedeki üstün manyetik nanopartikül formunun Fe_3O_4 olduğunu bildirmişlerdir. Fe_3O_4'ün nanoparçacıkları, anaerobik sindirimdeki mikrobiyal aktiviteler için Fe_2O_3, NiO, CuO ve Ag'den daha temel besinler olarak gösterilir (Yang ve ark., 2013).

Fe^{+2} 'in aktif çamurun düşük konsantrasyonda (2mg/L) mikrobik bağlanmasına faydalı olduğu, ancak bağlanma seviyesinin yüksek konsantrasyonlarda (metal ilavesi olmadan) kontrol seviyesine düştüğü bildirilmiştir (Hao ve ark., 2016; Chen ve ark., 2018).

2.2. Manyetik Nanopartikül Sentez Çalışmaları

Wu ve ark. (2011), dietanolamin ve dietilen glikol içindeki $CoCl_2.6H_2O$ ve $FeCl_3.6H_2O$ öncülleri kullanılarak solvo-termal sentez ile $CoFe_2O_4$ kompozitleri hazırlamışlardır. Reaksiyon sıcaklığı 8 saat 180 °C 'den 240 °C'ye değiştirilmiştir. $CoFe_2O_4$ nanokompozitlerinin elde edilen yapısı reaksiyon sıcaklığından etkilenmiştir. Süperparamanyetik $CoFe_2O_4$-180 kompozitleri, sürekli olarak karbon nanotüp yüzeyi üzerine kaplanmış $CoFe_2O_4$ nanopartikülleri içermektedir (Wu ve ark., 2011).

Hassanjani-Roshan ve ark. (2011), demir oksit (αFe_2O_3) nanoparçacıklarının sentezi sonokimyasal işlemle gerçekleştirilmiştir. 1 saat boyunca ultrasonik ışınlama yardımıyla $FeCl_3$-$6H_2O$ ve sulu NaOH ihtiva eden bir süspansiyondan sentezlenmiştir. Yüksek enerjili ultrasonik dalgaların, kullanılan farklı sıcaklıklar için sentezlenmiş numunenin kristalit boyutunun, ~5-7.5 nm arasında değişen yaklaşık 19 nm'lik ortalama büyüklükteki küresel parçacıklar sağladığı bulunmuştur.

Sonuç olarak partikül büyüklüğünün reaksiyon sıcaklığına ve ultrason dalgasının yoğunluğuna büyük ölçüde bağlı olduğu bildirilmiştir (Hassanjani-Roshan ve ark., 2011).

Drezereshki ve ark. (2012), termal bozunma tekniğini kullanarak manyetik α-Fe_2O_3 fotokatalisti hazırlamışlardır. Manyetik α-Fe_2O_3 nano boyuttaki fotokatalizör, 500°C'de 1 ve 2 saat süreyle sırasıyla 18 ± 2 nm ve 24 ± 2 nm'lik kalsinasyona tabi tutulmuştur. Manyetik özellikler, oda sıcaklığında bir titreşimli numune manyetometrisi ile tespit edilmiştir. α-Fe_2O_3 nanoparçacıkları, oda sıcaklığında zayıf bir ferromanyetik davranış sergilediğini bildirmişlerdir (Darezereshki ve ark., 2012).

Ahmadi ve ark. (2012), manyetit (Fe_3O_4) nanokristalleri, kolay bir hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlemişlerdir. 1: 2: 8 mol oranına sahip $FeCl_2$, $FeCl_3$ ve NaOH, bir otoklav içine ilave edilip ve bunu, yükseltilmiş sıcaklıkta (100,150 ve 200 °C) ısıl işlem izlemiştir. Fe_3O_4 nanokristalleri süper paramanyetik davranış sergilemiştir. Sonuçlar, ortaya çıkan Fe_3O_4 nano kristallerinin ortalama kristalitinin ve fiziksel boyutunun hidrotermal sıcaklıkla arttığını göstermektedir (Ahmadi ve ark., 2012).

Patel ve ark. (2013), su/yüzey aktif madde mol oranı, reaktan konsantrasyonu, yağ uzunluğu ve yüzey aktif madde gibi faktörleri değiştirerek manyetik Fe_3O_4 fotokatalistlerini mikroemülsiyon sentezi ile hazırladılar. Elde edilen manyetik Fe_3O_4 nano parçacıklarının boyutu 20-50 nm arasında olup sentezlenen malzeme, florürün sentetik florür çözeltisinden çıkarılması için bir adsorban olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, malzemenin florür için daha fazla çalışmanın devam ettiği mükemmel bir adsorbe edici malzeme olabileceği sonucuna varıldığını bildirmişlerdir (Patel ve ark., 2013).

Kolen'ko ve ark. (2014), superparamanyetik Fe_3O_4 NP'lerin hidrotermal sentez yöntemiyle büyük ölçekli üretim girişimleri bildirilmiştir. Hesaplanan verim yaklaşık %68 (0.9g) düşük olmasına rağmen, gelişmiş boyut ve şekil homojenliği ile hidrotermal sentez yöntemini kullanarak, kontrollü şekil ve büyüklükte büyük miktarlarda Fe_3O_4 NP elde etmek mümkün olduğunu bildirmişlerdir (Kolen'Ko ve ark., 2014).

Talebian ve Kheiri (2014)'nin yaptığı çalışmada, nanoyapı NiO ince filmler, çok çeşitli solvent polariteleri kullanılarak düşük maliyetli sol- jel daldırma kaplama yöntemi ile sentezlenmiştir. Çözücü olarak metanol, 1,4-bütandiol, etanol ve 2-propanol kullanılmıştır. NiO filmin yüzey morfolojisi, substrat yüzeyinin muntazam kapsama alanına sahip nanoparçacıklardan oluşmuştur. NiO filmlerinin çözücü fizikokimyasal özellikleri, tercih edilen yönelimi, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiler araştırılmıştır (Talebian ve Kheiri, 2014).

Ameer ve ark. (2015), nanosize $CoFe_2O_4$ ve bileşiğini, solvo-termal yöntem kullanılarak 1-altıgen destekli yerinde indirgeme kullanarak azaltılmış grafen oksit (rGO) ile sentezlemişlerdir. Sentezlenen parçacıkların ortalama boyutu 15- 27 nm arasındaydı ve $CoFe_2O_4$/rGO, TEM analizi ile teyit edildiği gibi tutarlı dağılım ve küresel şekle sahip olduğu için yeni sentez ve emici malzemeler olarak uygulanmasını göstermektedir(Ameer ve ark., 2015).

Xing ve ark. (2015), süper paramanyetizma aralığında ortalama çapı 10 nm olan Fe_3O_4 nanoparçacıkları ve sulu olmayan kararlı manyetik sıvı (MF) hazırlanmıştır. Manyetit nanopartiküller, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. MF spektrofotometrik ölçümleri kolaylaştırmak için hazırlanmıştır. Sonuçlar yeni bir sonuç olan hem dolaylı hem de doğrudan optik enerji bant boşluğunun numuneyi yarı iletken malzemeler olarak sınıflandırdığını göstermektedir (Xing ve ark., 2015).

Foroughi ve ark. (2015), manyetik $CoFe_2O_4$ (hidroksiapatit) çekirdek-kabuk nanoparçacıkları ters mikroemülsiyon yöntemi ile sentezlenip, Zn (II) 'nin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorban dozajı, temas süresi ve çinko konsantrasyonu dahil parametrelerin adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kinetik çalışma, $CoFe_2O_4$ yüzeyi üzerine kaplandığını ve bir çekirdek-kabuk yapısı oluşturduğunu ortaya koymuştur. Zn (II) nin nanoparçacıklara adsorpsiyonu 60 dakika içinde keskin bir şekilde artmış ve yavaş yavaş denge durumu oluştuğunu bildirmişlerdir (Foroughi ve ark., 2015).

Thakur ve ark. (2015), birlikte çökeltme yöntemi ile $NiFe_xO_4$ sentezini ve ardından X-ışını kırınımı (XRD) 10-15 nm olan tek kübik spinel faz ve titreşimli

numune manyetometre (VSM) teknikleri kullanılmıştır. Fe içeriğinin değişimi ile partikül boyutu azalırken, kafes parametresi Fe içeriğindeki artışla birlikte artmıştır. VSM tekniği kullanılarak $NiFe_xO_4$ sisteminde manyetik özelliklerde önemli bir değişiklik gözlenmiştir. Kalan mıknatıslanma MR'nin konsantrasyonu x2.0'a kadar arttığı ve daha sonra x2.2'ye düştüğü gözlemlenmiştir (Thakur ve ark., 2015).

Song ve ark. (2015), yürüttüğü çalışmada, çapı yaklaşık 10 nm olan $ZnFe_2O_4$ nanopartikülleri, herhangi bir yüzey aktif madde veya yapı yönlendirme maddesi kullanılmadan hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. $ZnFe_2O_4$ nanopartiküllerin spesifik yüzey alanı 115.6 m^2g^{-1} olarak değerlendirilmiştir. İlginç bir şekilde, hazırlandığı gibi $ZnFe_2O_4$ nanopartiküller, aynı koşuldaki öncü ZnO (4.2) ile karşılaştırıldığında 200 ppm acetone gazı için 200 ppm acetone gazı için yanıt değeri, asetona karşı geliştirilmiş gaz algılama performansını sergilemektedir. Gaz algılama özelliği, hazırlanan $ZnFe_2O_4$'ün asetonun saptanmasında potansiyel uygulamaları olduğunu gösterdiğini bildirmişlerdir (Song ve ark., 2015).

Kefeni ve ark. (2017), manyetik $CoFe_2O_4$ ve Fe_3O_4 fotokatalistinin birlikte çökeltme işlemiyle sentezini bildirmişlerdir. pH değeri, çözelti, sodyum hidroksit ve amonyum çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır. Elde edilen nanosize manyetik fotokatalizör, ortalama parçacık büyüklüğü 25–15 nm aralığında olan küresel bir şekle sahip olduğunu bildirmişlerdir (Kefeni ve ark., 2017).

Dehghan ve ark. (2018), Fe_3O_4 nanopartikül alkali koşullar altında Fe^{+2} ve Fe^{+3} 1:2 mol stokiyometri oranlarında kimyasal ortak çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. ZnO, manyetik bir nanokompozitin ($ZnOFe_3O_4$) hazırlanması için ferroferrik oksit üzerinde desteklendi ve katalitik aktiviteleri, $ZnOFe_3O_4$ / US sistemi sırasında ultrasonun (US) sonokatalitik degradasyonuna (AMX) varlığında incelenmiştir. Sonuçlar, US ve $ZnOFe_3O_4$'ün birleştirilmesi, organik maddelerin ayrıştırılması için etkili bir yaklaşım olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Dehghan ve ark., 2018).

Shi ve ark. (2020), büyük ölçekteki hidrofilik proantosiyanidinlerle fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4 NP'leri hidrotermal yöntemle başarıyla

sentezlemişlerdir. Sonuçlar Fe_3O_4 nanoparçacıklarının kübik spinel yapısına sahip olduğunu ve dışarıdaki proantosiyanidinlerle kapatıldığını ve güçlü manyetik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, proantosiyanidinlerle fonksiyonelleştirilmiş Fe_3O_4 NP'leri, sudaki ağır metal iyonlarını adsorbe etmek için kullanılabiliğini bildirmişlerdir (Shi ve ark., 2020).

Fotukian ve ark. (2020), küresel şekilli monodispers $CuFe_2O_4$ ve Fe_3O_4 nanoparçacıkları bir solvotermal yöntemle başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenecek çözelti homojenleştirilmiştir. Elde edilen homojen çözelti, bir teflon astarlı otoklava (75ml kapasite) aktarılıp 24 saat boyunca 260 °C' de bir fırına yerleştirilmiştir. Böylece yüksek kristallik ve homojenliğe sahip monodispers nanopartiküller sentezlenmiştir. $CuFe_2O_4$ ve Fe_3O_4 nanoparçacıklarının ortalama partikül büyüklüğü sırasıyla 19.9 ve 18.5nm olarak bulunmuştur. $CuFe_2O_4$ ve Fe_3O_4 NP'leri için sırasıyla 53.1 ve 58.8 emu/g doyma mıknatıslanmasıyla süper paramanyetikten tek alanlı ferromanyetik duruma geçiş noktasının yakınında olduğunu göstermiştir (Fotukian ve ark., 2020).

Hajnorouzi ve Modaresi (2020), yaptığı çalışmada, Fe_3O_4 nanoparçacıkları düşük ve yüksek akım yoğunluğu altında geleneksel elektrokimyasal ve doğrudan sono elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Doğrudan sono elektrokimyasal yöntemde daha küçük nanoparçacıklar üretilmiştir. Sonuçlar, nanoparçacıkların saflığını ve fazını değiştirmeden sentez hızını 15 kat artırabildiğini göstermiştir. Sonoelektrokimyasal yöntemdeki doygunluk manyetizasyonu, yüksek ve düşük akım yoğunluklarında geleneksel elektrokimyasal yöntemden sırasıyla % 24.9 ve % 7.9 olduğunu bildirmişlerdir (Hajnorouzi ve Modaresi, 2020).

2.3. Manyetik Nanopartiküllerin Anaerobik Çürütücü Üzerine Etkileri ile İlgili Çalışmalar

Zhang ve ark. (2011), yaptığı çalışmada, sıfır değerlikli demir (ZVI) anaerobik bir reaktöre eklendiğinde, atık su arıtımı için kullanılan reaktörün düşük sıcaklıklarda ve kısa bir hidrolik alıkonma süresi altında daha fazla KOİ giderimi elde etmesini sağlayan metanojenlerin büyümesini desteklediğine dair doğrudan kanıtlar

sağlamıştır. Reaktöre sıfır değerli demir (ZVI) eklenmesinin metan üretiminde % 17 artış sağladığı sonucuna varmışlardır(Zhang ve ark., 2011b).

Mu ve ark. (2011), dört metal oksid nanoparçacığını (nano-$Ti0_2$, nano-Al_2O_3, nano-$Si0_2$ ve nano-ZnO) araştırmış ve sadece nano-ZnO'nun metan üretimi üzerinde inhibe edici etkisi olduğu ve nano-ZnO'nun doza bağımlı olduğu sonucuna varmıştır. Düşük nano-ZnO(6mg/g-AKM) metan oluşumu üzerinde herhangi bir etki yaratmamamıştır (Mu ve ark., 2011).

Liu ve ark. (2015), anaerobik granüler çamur reaktörlerinde ZVI ilavesiyle geliştirilmiş metan üretimini ve sülfat indirgemesini tanımlamak için farklı çalışma koşullarına bağlı iki farklı matematiksel model geliştirmişlerdir. Sonuçlar, ZVI'nin metan üretimini arttırmak için propiyonat bozunmasını ve metanojenezi doğrudan teşvik ettiğini göstermektedir (Liu ve ark., 2015).

Zhou ve ark. (2015), yaptğı araştırmada, aktif çamur anaerobik hidrolizinin teşvik edilmesi için uygulanabilir bir strateji sunulmuştur. Desteklenen demir porfirinin, fazla tortunun anaerobik hidrolizi üzerine bir biyomimik katalizör olarak uygulanması araştırılmıştır. Optimal koşullar altında, $KOİ_Ç$/ $KOİ_T$ ve UAKM azaltma oranı, ilk %13.2 ve % 17.0'den (kontrol testi) sırasıyla % 25.7 ve % 35.3'e yükselmiştir. Sonuçlar, bu desteklenmiş biyomimik katalizörün, çamur hidrolizinin teşvikinde dikkate değer bir performans sergilediğini göstermiştir (Zhou ve ark., 2015).

Suanon ve ark. (2016), biyogaz üretimini iyileştirmek için mezofilik AD işlemlerinde (37 ± 1 C) iki farklı demir nanopartikülü sıfır değerlikli demir (nZVI) ve manyetit (Fe_3O_4) kullanmışlardır. Ayrıca demir nanopartikülleri olan ve olmayan çamurun AD sırasında ağır metal (Cd, Co, Cu, Zn, Ni ve Cr) spekülasyonu değişiklikleri araştırılmıştır. Sonuç olarak, uygun şekilde kullanıldığında demir nanoparçacıkları sadece biyogaz verimini artırmakla kalmayıp AD prosesi sırasında metallerin mobilizasyonunu düzenleyip ve kontrol ettiği ve daha fazla çalışmaya ihitiyaç duyulduğunu bildirmişlerdir (Suanon ve ark., 2016).

Eduok ve ark. (2017), nanopartiküllerin çamur çürütme performansı üzerindeki potansiyel etkisini araştırmak için 150 L pilot anaerobik çürütücüye gümüş oksit, titanyum dioksit ve çinko oksit karışımıyla eklenmiş birincil ve atık aktive edilmiş çamur karışımı ile beslemişlerdir. Sonuçlar, mikrobik bolluğu ve çeşitliliği azaltırken, bazı organizmalara rekabet avantajı sunan Fusobacteria, Actinobacteria ve Trojanhorse benzeri etkenlerin esnekliğine dair çarpıcı kanıtlar sunmaktadır (Eduok ve ark., 2017).

Ma ve ark. (2018), yaptığı çalışmada asidifikasyon fazına mezofilik ve oda sıcaklığında demir oksit-zeolit katkı maddesi eklenmiştir. İlave edilen katkı maddesi sayesinde, daha yüksek çözünür kimyasal oksijen ihtiyacı ($KOİ_ç$) konsantrasyonu (% 21.53 - 227.30) ve daha iyi lignoselülozik degradasyon açısından önemli ölçüde geliştirilmiş hidroliz / fermentasyon elde edilmiştir (Ma ve ark., 2018).

Zhang ve ark. (2019), anaerobik çürütme (AD) reaktörlerine sırasıyla nano sıfır değerlikli demir (nZVI) ve Fe_3O_4 NP'ler ilave edilip, AD işlemi, pH, biyogaz verimleri ile toplam katıların (TS), uçucu katıların (VS) ve çözünür kimyasal oksijen talebinin (sCOD) giderim oranı ile değerlendirilmiştir. AD biyogaz üretiminin kinetiğini araştırmak için üç model kullanılmıştır. Uygun dozda nZVI veya Fe_3O_4 NP'lerin eklenmesi sonucunda çamurun anaerobik çürütülebilirliğini arttırdığını gözlemlemiştir. 80 günlük mezofilik işlem sonrasında En yüksek kümülatif biyogaz verimi, Fe_3O_4 NP'le 137.13 L, nZVI ile 140.34 L'dir. Bu iki reaktörün kümülatif biyogaz üretimi, %15.70 ve %13.44'e kadar önemli ölçüde arttırdığını bildirmişlerdir (Zhang ve ark., 2019).

Romero-Güiza ve ark. (2019), serbest nitröz asit (FNA) ile ikincil çamur ön işleminin, anaerobik çürütme sırasında oluşan metan üretiminin performansı araştırmışlardır. Sürekli 2 reaktörde ikincil çamur 50-250 mg NO_2N-N/L aralığında 5 saat boyunca 6.7 pH'da, nitrit ile ön arıtımdan geçirilmiştir. Biyokimyasal metan potansiyel testleri (BMP'ler) elde edilen sonuçlar, 150 mg NO_2N-N/L ve metan artışı %24'dür. Sonuçlar, her iki reaktörde metan gelişimi açısından çok benzer bir performans ortaya çıkmıştır. Bu nedenle metan verimini arttırmak için çamur asitleştirmeye gerek olmadığı bildirilmiştir (Romero-Güiza ve ark., 2019).

Abdelsalam ve ark. (2016), mikro elementler olarak iz metallerin, hayvan dışkıları, mahsul artıkları veya herhangi bir başka organik atık türüyle işletilen tarımsal biyogaz çürüme performansı ve stabilitesi üzerinde çok önemli bir rol oynadığını ve Ni ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin metan verimini arttırdığı sonucunu bildirmişlerdir (Abdelsalam ve ark., 2016).

Casals ve ark. (2014), reaktörde 60 °C'de 37 °C'de sentezlenmiş Fe_3O_4 nanopartikülleri (7 nm) kullanmış ve metan üretiminde %234 artış olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak anaerobik çürütücüde optimal demir konsantrasyonlarını korumanın, bakteriyel aktiviteyi iyileştirmek için kritik bir adım olduğunu varsaymışlardır (Casals ve ark., 2014).

Goyal ve ark. (2018), çok fonksiyonlu (ZnO-Fe_3O_4) nanokompozitler için bir sentez yolu geliştirip, Fe_3O_4 nanoparçacıkları ZnO yüzeyi üzerinde işlemişlerdir. (ZnO-Fe_3O_4) nanokompozitlerindeki bileşenlerin bileşimi, sahadan çıkarılması gereken kirliliklerin türüne bağlı olarak değiştirilebilirliği ve Cu (II) ve Pb (II) için pH 5.5'te sırasıyla maksimum 4.1 mg/g ve 3.68 mg/g adsorpsiyon kapasitesi gözlemlenmiştir. Bu çok fonksiyonlu nanokompozitler, organik boyaların, inorganik metal iyonlarının ve mikrobiyal kontaminasyonun giderilmesi için etkili bir yeniden kullanılabilir nano-adsorban görevi görmekte olduğunu, aynı zamanda ZF nanokompozitlerini, su arıtımı için hızlı, etkili, ucuz ve çekici bir seçenek sunmak için tek bir platform sistemi olarak gösterdiğini bildirmişlerdir (Goyal ve ark., 2018).

Demirel ve Scherer (2011), Fe ilavesiyle biyogaz üretimindeki iyileşmenin inek gübresi ve kanatlı kumu kullanılarak araştırmıştır. Her iki substrat için $FeSO_4$ ilavesi, biyogaz üretimini ve CH_4 biyogaz içeriğini iyileştirmiştir. Su sümbülü sığır gübresinin anaerobik çürütme sırasında $FeCl_3$ ilavesinin, biyogaz üretiminde %60'tan fazla bir artışa yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca, domuz dışkısı ile kesikli deneyleri sırasında $FeCl_2$ ilavesinin sülfit inhibisyonunu önlediği belirtilmiştir (Demirel ve Scherer 2011).

Mu ve ark. (2011), dört metal oksid nanoparçacığını (nano-Ti02, nano-Al_2O_3, nano-$Si0_2$ ve nano-ZnO) araştırmış ve sadece nano-ZnO'nun metan üretimi üzerinde inhibe edici etkisi olduğu ve nano-ZnO'nun doza bağımlı olduğu sonucuna varmıştır.

Düşük nano-ZnO (6mg/g-AKM) metan oluşumu üzerinde herhangi bir etki yaratmamamıştır (Mu ve ark., 2011).

Zhou ve ark. (2015), yaptğı araştırmada, aktif çamur anaerobik hidrolizinin teşvik edilmesi için uygulanabilir bir strateji sunulmuştur. Desteklenen demirporfirinin, fazla tortunun anaerobik hidrolizi üzerine bir biyomimik katalizör olarak uygulanması araştırılmıştır. Demirporfirinin tarafından modifiye edilen manyetik Fe_3O_4 nanoparçacıkları ayrıca bir silanasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, bu desteklenmiş biyomimik katalizörün, çamur hidrolizinin teşvikinde dikkate değer bir performans sergilediğini göstermiştir. Optimal koşullar altında, $KOİ_Ç$/ $KOİ_T$ ve UAKM azaltma oranı, ilk %13.2 ve % 17.0'den (kontrol testi) sırasıyla % 25.7 ve % 35.3'e yükselmiştir. Sonuçlar, nötr yakın pH değerlerinde biyomimik katalizörlerin mevcudiyetinde fazla tortunun hidrolizinin, alkalin ve asidik pH aralıklarında yapılanlardan daha verimli olduğunu göstermiştir. Geri dönüşüm çalışmaları, biyomimik katalizörlerin, katalitik kapasitede önemli bir değişiklik olmadan birkaç kez kullanılabileceğini göstermiştir (Zhou ve ark., 2015).

Barrena ve ark. (2009), Fe_3O_4, Ag ve Au nanopartiküllerinin salatalık ve marul bitkilerinin çimlenme evresi, deniz bakterisi olan *Photobacterium phosphoreum* ve anaerobik çamur üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki etkilerin belirlenmesi amacıyla anaerobik aşı çamur evsel katı atıkların anaerobik olarak çürütüldüğü bir tesisten alınmış ve sonuçlar toplam biyogaz üretim miktarının ölçümü üzerinden yapılan anaerobik toksisite testi ile değerlendirilmiştir. Fe_3O_4, Ag ve Au nanopartikülleri için sırasıyla 18, 16 ve 10 mg/L konsantrasyonların kullanıldığı anaerobik test 21 gün sürdürülmüştür. Elde edilen bu değerlerin istatistiksel değerlendirmesi sonucunda her üç nanopartikülün de gaz üretimine herhangi bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Her ne kadar bu çalışmada inhibisyon etkisi tespit edilemediyse de inorganik nanopartiküllerin çevre ile etkileşimlerinin daha derinlemesine araştırılması gerektiğini belirtmişlerdir (Barrena ve ark., 2009).

Zhang ve ark. (2020), biyogaz üretimi ve atık çamur azaltımını arttırmak için iki aşamalı anaerobik sindirimde Fe_3O_4 nanoparçacıkları (FNP) uygulanmıştr. En

uygun FNP dozu, 100 mg/L, 11,9 mL H_2/gVS hidrojen ve 109.8 mL CH_4 /gVS metan verimi gözlemlenmiştir. Bu, kontrolünkine kıyasla% 15.1 hidrojen verimi ve % 58.7 metan verimini arttırdığını bildirmişlerdir (Zhang ve ark., 2020).

Abdelsalam ve ark. (2017), nanopartiküllerin biyogaz ve metan üretimi üzerindeki etkilerini, özel olarak tasarlanmış bir seri anaerobik sistem kullanarak incelemiştir. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlardaki Demir (Fe) ve Demir Oksit (Fe_3O_4) nanoparçacıklarının biyogaz ve metan üretimi üzerindeki etkilerini incelemek için 2L biyodizel üretilmiştir. Nanopartikül katkı maddelerinin en iyi sonuçları, 20 mg/L Fe nanopartikül ve 20 mg/L Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerin ($p < 0.05$) olduğu biyogaz ve metan üretiminin istatistiksel analizine (M-Stat kullanarak en küçük fark) dayalı olarak seçilmiştir. En yüksek spesifik biyogaz ve metan üretimi, 20 mg /L Fe_3O_4 manyetik nanopartiküllerle 584 mL Biyogaz/g UK ve 351.8 mL CH_4/ gUK ile elde edilmiştir. Kontrol sisteminde ise spesifik biyogaz üretimi 352.6 mL Biyogaz/gUK iken metan üretimi de 179.6 mL CH_4/g UK'dir (Abdelsalam ve ark., 2017).

Noonari ve ark. (2020), Fe_3O_4 nanopartiküllerin anaerobik çürütücü üzerine etkilerini araştırarak maksimum metan üretimi elde etmek ve Fe_3O_4 nanopartiküllerinin dozajını optimize etmek için çalışmalar yapmıştır. Bununla birlikte, Fe_3O_4 nanoparçacıklarının metan üretimini arttırdığını ve çürütme sürecini stabilize ettiği gözlemlenmiştir. İlk adımda, Fe_30_4 nanoparikülleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci aşamada, farklı dozlardaki Fe_3O_4 nanopartiküllerin manda içeriği karışım oranıyla (metan verimi açısından) kanola samanı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üçüncü adımda, ikinci fazın aynı dozlarında Fe_3O_4 nanoparikülleri̇n manda içeriği karışım oranına sahip (metan verimi açısından) muz bitkisi atıkları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Son aşamada, ikinci ve üçüncü adımlar için Fe_3O_4 dozu optimize edilmiş ve metan üretimi ile karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar tüm dozların birlikte yaşama ve metan üretimindeki mikrobiyal aktiviteleri uyardığını göstermiştir. Maksimum metan verimi 256 mLCH_4/gUK ve 202.3 mLCH_4/gUK, kontrolle karşılaştırıldığında sırasıyla kanola samanı ve muz bitkisi atıkları için 0.81 mg ve 0.5 mg dozajında elde edilmiştir (Noonari ve ark., 2019).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji; nano boyuttaki atomsal, moleküler yapıların üretimi, karakterizasyonu ve fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesi olarak adlandırılmaktadır (Ajay ve ark., 2020). Nanometrik boyut aralığındaki parçacıklar nanopartiküller olarak adlandırılır. Boyut, büyük ölçüde bunların sentezi için kullanılan işleme bağlıdır. Nano boyut, hücre zarlarına nüfuz etme kabiliyetini belirlediği için biyolojik sistemler ile etkileşimin kardinal özelliğidir, böylece biyolojik bariyerler arasında geçişi, bağışıklık sistemi ile etkileşimi, alımını, absorpsiyonunu, dağılımını ve metabolizmasını kolaylaştırır (Abdelsalam ve ark., 2016).

Nanoboyutlu materyaller; nanokristal, nanopartikül, nanotüp, manyetik nano partikül, nanotel, nanoçubuk ya da nanoince film olarak sınıflandırılmaktadır (Khan ve ark., 2019). Nanoteknolojinin gelişimi ile birlikte (nanopartikül, nanokristal, nanotüp v.b) gibi nano boyutlu materyallerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Son zamanlarda bilimsel çalışama konusu olarak büyük önem kazanan nano boyutlu maddeler, nanoteknoloji temelini oluşturmaktadır (Tunca, 2015). Çevre ve insan sağlığı açısından etki ve risk alanları hakkında çok fazla bilgiye sahip olunmamasına rağmen nanoteknolojik gelişmelerde hızlı bir artış gözlenmektedir.

3.1.1.1 Nanoteknoloji uygulama alanları

Son zamanlarda bilimsel araştırmalar açısından yeni bir alan olan nanoteknolojik gelişmeler oldukça popülerdir. Bilim ve tekonolojideki en önemli gelişmelerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu uygulamaların atışı sonuncunda nanomateryaller, pek çok ürün için kullanılmaktadır (Özel, 2015).

Fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, tıp ve sağlık, inşaat, havacılık ve uzay, savunma sanayi gibi oldukça geniş bir alanda nanoteknoloji kullanılmaktadır. Kullanım alanı ve uygulama düzeylerinin artışı nanomateryallerin, çevre ile etkileşlerini de önemli ölçüde etkilemektedir (Gündoğdu, 2016).

Nanoteknolojiler tarım alanında da kullanılmaktadır. Bitkilere verilecek su ve gübrenin yavaş salınımı için nanokapsüller ve nanosensörler yardımıyla bitki sağlığı kontrol edilmektedir (Gündoğdu, 2016).

Nanoteknolojiler tıp merkezlerinde, hastanelerde çok önemli bir rol oynamakta ve bu amaçla hastalığın teşhisinde nanopartiküller, nanosensorler kullanılmaktadır (Gündoğdu, 2016).

Nanoteknolojiler sanayide nano filtrasyon, ters ozmoz yöntemleri büyük/küçük moleküllerin, biyolojik atıkların, kirliliklerin bertarafında kullanımı tercih edilmektedir. Nanopartiküllerin endüstride sıklıkla kullanılması, nanopartikül sentezinin önemini artırmaktadır (Gündoğdu, 2016).

Nanoteknolojiler su arıtma sistemlerinde de sıkça kullanılmaktadır. Suların arıtılmasında, nano boyutlu gözenekli partiküller, zeolitler, nanomembranlar, manyetik nanopartiküller kullanılmaktadır. Gümüş (Ag), silika (SiO_2) ve titanyum dioksit (TiO_2) gibi nanopartiküller, boya ve kaplama endüstrilerinde ve atıksu arıtımında kullanılır (Noonari ve ark., 2019).

3.1.1.2. Nanoteknolojinin su mikrobiyolojisinde kullanımı

Modern nanoteknoloji, ağır metallerin ve ilgili kirleticilerin ortadan kaldırılması, patojenlerin yok edilmesi ve yüksek derecede toksik maddelerin en aza indirilmesi gibi çeşitli mekanizmalar yoluyla suyun arıtımı için nanomateryal uygulama sağlamaktadır (Ren ve ark., 2018).

Benzersiz özelliklere sahip yeni adsorbanın geliştirilmesi için nanoteknoloji çok önemli bir rol oynamaktadır. Zehirli ve zararlı toksik maddelerin bertarafı için

mühendislik alanında, atık su arıtımı için çok gelişmiş yöntemler geliştirerek geleneksel süreçlere kıyasla daha gelişmiş nanoteknolojik araçları uyarlayarak yeni fırsatlar sunmaktadır (Bhateria, 2019).

Nano boyut malzemeler yüksek özgül yüzey alanlarına (hızlı çözünme, yüksek reaktivite) ve süreksiz özelliklere (süperparamanyetizma, lokal yüzey plazmon rezonansı ve kuantum sınırlama etkisi) bağlı olarak benzersiz boyut-bağımlı özelliklere sahiptir (Ghasemzadeh ve ark., 2014). Bu spesifik nano bazlı özellikler, membranlar, adsorpsiyon malzemeleri, nanokatalitler, fonksiyonelleştirilmiş yüzeyler, kaplamalar ve reaktifler gibi verimli su ve atık su arıtma prosesleri için yeni yüksek teknolojili malzemelerin geliştirilmesine en umut verici malzemeler ve uygulamalar olmaktadır (Chen ve ark., 2018).

En uygun nanomalzeme türleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir (Gehrke ve Somborn-schulz, 2015).

Çizelge 3.1. Su ve atıksu teknolojileri için uygulanan nanomalzem türleri

Nano malzeme	Özellikler	Uygulamalar
Nanoadsorbentler	Yüksek özgül yüzey, daha yüksek adsorpsiyon oranlarıAz yer kaplama Yüksek üretim maliyeti	Kullanım noktası, organik maddelerin, ağır metallerin, bakterilerin uzaklaştırılması
Nanometaller ve nanometal oksitler	Kısa partikül difüzyon mesafesi sıkıştırılabilir, aşınmaya dayanıklı, manyetik Fotokatalitik (WO_3,TiO_2) Tekrar kullanımı az	Ağır metallerin (arsenik) ve radyonüklitlerin, ortam filtrelerinin, bulamaç reaktörlerinin, tozların, peletlerin uzaklaştırılması
Membranlar ve membran süreçleri	Güvenilir, büyük ölçüde otomatikleştirilmiş süreç	Su ve atıksu arıtma proseslerinin tüm alanları

Kullanımları esnasında su ile temas halinde olan nanopartikül maddeler, içerisinde bulundukları endüstriyel ürünlerden ayrılarak su ortamına geçebilmektedir. Bu yol sayesinde atıksu arıtma tesislerine taşınabilen biyouyumlu ve potansiyel toksik maddelerdir. Fakat, atıksu arıtma sistemlerinin nanopartikül maddeler ile olan

etkileşimleri hakkında literatürde yeterince bilgi bulunmamaktadır (Dong ve ark., 2015). Sergiledikleri eşsiz özellikler ve amaca göre değişiklik gösteren atom dizilimleri doğrultusunda hem endüstriyel alanda, hem de bilimsel açıdan kullanılmaya son derece elverişlidir. Bu nanopartikül maddeler günümüzdeki üretim teknoloji alanlarının doğal bir parçası olup, ayrıntılı bir şekilde araştırılması gereken bilimsel inceleme konusu haline gelmiştir (Ünşar ve Perendeci, 2016).

3.1.1.3. Nanoteknolojide çevresel uygulamalar

Endüstriyel uygulama alanlarındaki nanoteknolojik gelişmelere artan ilgi, bu tür nano boyutlu malzemelerin çevreye salınımlarına neden olmaktadır. Bu malzemelerin ortamdaki risk analizlerini değerlendirmek, hareketliliklerini, reaktivitelerini gözlemlemek, toksisiste ve kalıcılığının anlaşılması gerekmektedir (Khan ve ark., 2019).

Toprak erozyonu, toz fırtınaları, orman yangınları ve volkanik faaliyetler, nanoparçacıkları çevreye bırakan doğal aktivitelerdir. Öte yandan, nanoparçacıkların kasıtlı olarak çevreye salınması, çoğunlukla ilaç üretimi, yeraltı suyu iyileştirilmesi, biyomedikal görüntüleme ve diğer uygulamalar için mühendislik amaçlı nanoparçacıkların kullanımı ile ilgilidir (Turan ve ark., 2019).

Mühendislik yöntemleri ile üretilebilen nanopartiküller doğal koşullarda da oluşmaktadırlar. Çevrede bulunan nanopartiküllerin ana kaynaklarının doğaya salınım yollarından bazıları Şekil 3.1’ de gösterilmektedir (Tunca, 2015). Yüksek yüzey / kütle oranı nedeniyle, doğal NP'ler, kirleticilerin katı/su ayrımında önemli bir rol oynarlar, NP'lerin yüzeyine emilebilir, doğal NP'lerin oluşumu sırasında birlikte çökeltilebilir veya kirletici maddelerin adsorbe edildiği NP'lerin birikmesiyle sıkışabilir (Golobic ve ark., 2012).



Şekil 3.1. Nanopartiküllerin doğaya salınım yolları

Nanoteknolojinin çevresel uygulamalarının çoğu üç kategoriye ayrılır:

- Çevreye zarar vermeyen sürdürülebilir ürünler (Yeşil kimya veya kirliliğin önlenmesi)
- Tehlikeli maddelerle kontamine olmuş malzemelerin iyileştirilmesi
- Çevresel aşamalar için sensörler

Civa, kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metallerin doğal sudan uzaklaştırılması, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Süperparamanyetik özellikteki demir oksit NP'ler, bu toksik yumuşak malzeme için etkili bir sorbent malzemedir (Thanh Huyen ve ark., 2019). Bu nedenle, NP'lerin eser konsantrasyonunu ölçebilen analitik yöntemlerin bulunmaması nedeniyle çevrede tasarlanan NP'lerin hiçbir ölçümü mevcut değildir(Chen ve ark., 2014). NP'lerin fotodegradasyonu da çok yaygın bir uygulamadır. Bu amaçla birçok nanomalzeme kullanılmaktadır (Rogozea ve ark., 2017).

Rogozea ve ark. (2017), fotodegradasyon amacıyla NiO / ZnO NP'leri tandem şeklinde değiştirilmiş silis kullanmışlardır. Çok küçük boyut (<10 nm) nedeniyle NP'lerin yüksek yüzey alanı, etkili fotodegradasyon reaksiyonunu kolaylaştırmıştır (Rogozea ve ark., 2017). Aynı grup çeşitli NP'lerin sentezini rapor etmiş ve optik,

çiçeklenme ve bozunma uygulamalarını rapor etmiştir(Liliana ve ark., 2016; Rogozea ve ark., 2016; Roxana ve ark., 2016).

3.1.2. Nanopartiküller

Nanopartiküller, yüzey alanı, yüzey yükü, topaklanma derecesi, parçacık morfolojisi ve yüzey kaplaması gibi bazı spesifik fizikokimyasal özellikler içeren bir grup parçacık olarak tanımlanmaktadır (Maurer-Jones ve ark., 2013). Fizikokimyasal özellikler genellikle her bir nanoparçacık türü için farklılık göstermektedir. Ayrıca nanoparçacıkların düzenlenmesinde oldukça önemli rol oynar (Gatoo ve ark., 2014).

Nanopartiküllerin boyutları 1-100 nm arasında değişmektedir (Wang ve ark., 2010). Küçük boyutlara ve yüksek yüzey/hacim oranı ile benzersiz özelliklere sahip olan bu nanopartiküllerin, katalizörler, ilaç sanayi, optik materyaller, enerji depolama v.b birçok alanda uygulanmaktadır (Tunca, 2015). Bu sebeple de diğer alternatif yöntemlere göre çekici, ekonomik ve en önemlisi çevre dostudur.

Çevreye salınan nanopartiküller, farklı doğal ve kasıtlı / kasıtsız antropojenik kaynaklardan gelmektedir. Nanometrik büyüklükteki partiküller, ilaç gıda, kaplama, antimikrobiyal, katalizör ve çevresel işlemler gibi ilgili endüstriyel, ticari ve tüketici ürünlerinde kullanılan toplu partiküller üzerinde belirgin özelliklere sahiptir (Wang ve ark., 2016). Nanopartiküllerin endüstride sıklıkla kullanılması, nanopartikül sentezinin önemini artırmaktadır (Turan ve ark., 2019).

Nanomalzemeler, mevcut geleneksel yaklaşımlara kıyasla atıkların hızlı veya düşük maliyetli bir şekilde temizlenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulama faydaları nanoparçacık özelliklerinden kaynaklanır: gelişmiş reaktivite, yüzey alanı, alt yüzey taşınımı ve / veya nanomalzemelerin sekestrasyon özellikleri bunlardan bazılarıdır.

Katalizlenmiş ve desteklenmiş nanopartiküller gibi modifiye edilmiş demir nanopartiküller, aşağıdakileri içeren laboratuar ve pilot çalışmalardaki son gelişmeler ile iyileştirme oranını ve verimliliğini daha da arttırmak için sentezlenmiştir: (1) nano

ölçekli demir parçacıklarının sentezi (10-100 nm,> 99.5 % Fe) Fe (II) ve Fe (III) gibi ortak öncüllerden; (2) nanopartiküllerin toprakta ve sudaki kirleticilere karşı uzun süre (örneğin haftalar) reaktivitesi; (3) nanopartiküllerin akifere enjeksiyonunu doğrulayan saha testleri ve (4) nanopartiküllerin alt yüzeydeki in situ reaksiyonları. Sıfır değerli demirlere ek olarak, metalo-porfirinojenler gibi diğer nanosize edilmiş malzemeler, anaerobik koşullar altında tetrakloretilen, trikloretilen ve karbon tetraklorürün bozunması için test edilmiştir. Çeşitli klorlu bileşiklerin fotokatalitik bozunumunda potansiyel kullanım için titanyum oksit bazlı nanomalzemeler de geliştirilmiştir. Bir kirletici maddenin tutulması veya çözünmesi bir iyileştirme ortamında yardımcı olabilir. Nanomalzemeler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) gibi topraklara ve tortullara bağlı hidrofobik kirleticilerin sekestrasyonunu azaltmada yararlı olabilir. Bu kirletici maddelerin sedimanlardan ve topraklardan salınması, onları yerinde biyolojik bozunma için daha erişilebilir hale getirebilir (Brar ve ark., 2010).

3.1.2.1. Nanopartikül çeşitleri

Nanomateryaller;

- Karbon bazlı nano materyaller (karbon nanotüp, fulleren),
- Metal bazlı nano materyaller (nano-gümüş, nano-altın, TiO_2, metal oksitler)
- Polimerik nano materyaller
- Zeolitler olarak gruplara ayrılmaktadır.

Karbon bazlı nano materyaller, silindirik bir yapıya sahiptir. Üretim süreçlerine göre tek duvarlı ya da çok duvarlı nano malzemeler olmak üzere iki grupta toplanabilmektedirler. Yüksek özgül yüzey alanına sahiptir. Ayrıca yüksek oranda değerlendirilebilir adsorpsiyon bölgelerine ve ayarlanabilir bir yüzey kimyasına da sahip olma özelliği vardır (Ihsanullah ve ark., 2015).

Hidrofobik yüzeyleri nedeniyle, aktif yüzeyi azaltan agregasyonu önlemek için karbon bazlı nano materyalleri sulu süspansiyon içinde stabilize etmek

gerekmektedir. Metal iyonları karbon bazlı nano materyaller tarafından elektrostatik çekim ve kimyasal bağlanma yoluyla adsorbe edilebilir (Oyetade ve ark., 2017).

Karbon bazlı nano materyaller, bakterilerde oksidasyona ve hücre zarlarında tahribe sebep olarak anti mikrobiyal özellikler göstermektedir. Kimyasal oksidasyon sonrasında, klorlama, ozonlama v.b gibi geleneksel dezenfeksiyon işlemlerine göre önemli bir avantaj olan toksik yan ürünler oluşturmazlar(Liu ve ark., 2013).

Polimerik nano materyaller, organik maddelerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır (Gehrke ve Somborn-schulz, 2015).

Zeolitler, gümüş iyonları ile kombinasyon halinde olup gömülebilir gibi nano-tanecikleriyle olan çok gözenekli bir yapıya sahiptir (Guo ve ark., 2014).

Metal bazlı nanopartiküller; elektriksel iletkenliğe, fotokatalik yeteneğe, yüksek adsorpsiyon kapasitesine bağlıdır (Al_2O_3, ZnO, Fe_3O_4, TiO_2ve MgO). Son zamanlar da popülaritesi yüksek olan Fe_3O_4 manyetik özellikte çok kullanılan nanopartiküldür (Suanon ve ark., 2016). Nano adsorbanların en önemli özellikleri, uygulamaları ve yenilikçi yaklaşımları Çizelge 3.2' de özetlenmektedir (Gehrke ve Somborn-schulz, 2015).

Çizelge 3.2. Nano materyallerin özellikleri, uygulamaları ve yenilikçi yaklaşımları

Nanomateryallerin Özellikleri			Uygulamalar	Yeni Yaklaşımlar
	Olumlu	Olumsuz		
Karbon nanomateryaller	Ölçülebilir adsorpsiyon tarafları Tekrar kullanılabilir	Sağlık riski Üretim maliyeti	Ağır derecede parçalanabilir kirleticiler	Aşırı yüksek spesifik tuz adsorpsiyonu ve ultra uzun karbon nanotüpleri
Polimerik nanomateryaller	Tekrar kullanılabilir Çift işlevli	Çok aşamalı karmaşık üretim süreci	Organiklerin ve ağır metallerin bertarafı	Biyobozunur, biyouyumlu,toksik olmayan biyoadsorbant
Zeolitler	Nanosilver, bakterisidal, kontrollü salım	Nanosilver partiküllerin immobilizasyonu	Dezenfeksiyon işlemleri	Lazer kaynaklı fragmantasyon ve nanozeolitler

Hem karbon bazlı nano materyaller hem de nanometaller, arsenik gibi ağır metallerin uzaklaştırılması için oldukça etkili nano adsorbanlardır. Bunun aksine, karbon bazlı nano materyaller üretim açısından oldukça maliyetlidir ve deşarj işlemlerinden emin olmak için ek teknik cihazlar gerekmektedir (Oyetade ve ark., 2017). Prosesin etkinliği açısından, polimerik nano materyaller, bir proses basamağında hem ağır metallerin hem de organik kirleticilerin uzaklaştırılmasına izin veren oldukça gelişmiş malzemelerdir (Liu ve ark., 2015).

Karbon bazlı nano materyaller ve zeolitler, ortamda doğal yollarla oluşan, toksik olmayan ve iyi karakterize edilmiş temel malzemelerden oluşmaktadır. Potansiyel toksik etki esas olarak, nano materyallerin boyutuna ve şekline, ayrıca kimyasal stabilizatörlere ve yüzey değişikliklerine bağlıdır (Ihsanullah ve ark., 2015).

Eko-toksisite, bilinen bir nanomalzemenin her yeni modifikasyonu için yeniden değerlendirilmelidir, bu nedenle nanoadsorbentlerin toksisite potansiyeli açısından genel bir değerlendirmesi yapılamaz (Yang ve ark., 2017).

3.1.3 Nanopartikül Karakterizasyonu

NP'lerin çeşitli özelliklerinin analizi için farklı karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır.

3.1.3.1. Morfolojik özellikler

Nanopartiküllerin morfolojik özellikleri her alanda büyük ilgi görmektedir. Çünkü morfoloji daima NP'lerin özelliklerinin çoğunu etkilemektedir. Morfolojik çalışmalar için farklı karakterizasyon teknikleri mevcuttur. Bunlardan en önemlileri SEM ve TEM gibi mikroskopik tekniklerdir (Saeed ve Khan, 2016).

SEM tekniği, elektron tarama prensibine dayanır ve nanoölçek düzeyinde NP'ler hakkında mevcut tüm bilgilere ulaşmamızı sağlar. Bu teknik yalnızca nano boyut malzemelerinin morfolojisini değil, aynı zamanda NP'lerin yığın veya matris içindeki dağılımını incelemek için kullandıkları geniş literatür mevcuttur (Mirzadeh ve Akhbari, 2016).

TEM tekniği ise, elektron geçirgenlik prensibine dayanmaktadır. Bu sebeple dökme malzemenin çok düşükten yüksek büyütmeye kadar bilgisini sağlayabilir. TEM tekniği aynı zamanda Co_3O_4 NP'lerin dört kutuplu içi boş kabuk yapısı gibi iki veya daha fazla katman malzemesi hakkında temel bilgiler sağlamaktadır(Wang ve ark., 2013).

3.1.3.2. Yapısal özellikler

Nanopartiküllerin maddelerin yapısını incelemek için yapısal özellikler birincil öneme sahiptir. Söz konusu malzemenin yığın özellikleri hakkında çeşitli bilgiler sağlamaktadır. XRD, XPS, FT-IR, Raman, BET ve Zieta boyut analizörü NP'lerin yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan yaygın tekniklerdir (Ingham, 2015).

XRD tekniği, NP'lerin yapısal özelliklerini ortaya çıkarmak için en önemli karakterizasyon tekniklerinden biridir. NP'lerin kristalliği ve fazı hakkında yeterli bilgiler vermektedir (Ullah ve ark., 2017). XPS tekniği, en hassas teknik olarak kabul edilir ve temel spektroskopik prensiplere dayanmaktadır. Nano boyuttaki malzemelerindeki elementlerin tam oranını ve kesin yapışma doğasını belirlemek için yaygın olarak kullanılır (Lykhach ve ark., 2016). XPS, ve tipik XPS spektrumu , Y ekseni grafiğindeki elektron sayısından X ekseni üzerindeki elektronların bağlanma enerjisine (eV) göre oluşmaktadır (Oprea ve ark., 2015).

Nanopartiküllerin maddelerin titreşimsel karakterizasyonu normalde FT-IR ve Raman spektroskopileri ile incelenmektedir. Diğer temel analitik yöntemlere kıyasla en gelişmiş ve uygulanabilir tekniklerdir (Muehlethaler ve ark., 2016).

3.1.3.3. Partikül büyüklüğü ve yüzey alan

Partikül büyüklüğü, çekirdek kabuğu yapısı ve spesifik yüzey alanı nanoparçacıkların kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkileyen önemli bir faktörlerdir.Nanopartikül maddelerin partükül büyüklüğünü tahmin etmek için farklı teknikler kullanılabilir. Bunlar SEM, TEM, XRD, AFM teknikleridir (Kestens ve ark., 2016).

Nanoparçacıklar, çap boyutlarına göre ayrılabilir; boyutları 1-100 nm arasındadır. Bu partiküller nanopartiküller olarak kategorize edilmektedir. Nanopartiküller, ince partiküllerden veya dökme malzeme özelliklerinden dolayı önemli ölçüde farklılık gösteren boyutla ilişkili özellikler gösterebilir(Maurer-Jones ve ark., 2013).

Nanomalzemelerin geniş yüzey alanı, çeşitli uygulamalar için harika bir alan sunmaktadır. BET, nanopartiküllerin yüzey alanını belirlemek için en iyi tekniktir. Bu teknik adsorpsiyon ve desorpsiyon prensibine dayanmaktadır (Liu ve ark., 2016).

3.1.4. Fizikokimyasal özellikler

Geniş yüzey alanı, mekanik olarak güçlü, optik olarak aktif ve kimyasal olarak reaktif gibi çeşitli fizikokimyasal özellikler NP'leri çeşitli uygulamalar için benzersiz ve uygun uygulamalar haline getirmektedir (Khan ve ark., 2019). Dünya çapında metal nanopartiküller, benzersiz elektronik, optik ve katalitik ve diğer birçok yapısal özelliklerinden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Alternatif olarak, nano malzemelerin oluşumu ve toplanması süreci esas olarak çeşitli manyetik, elektriksel, optik ve mekanik özelliklere bağlıdır (Gatoo ve ark., 2014).

3.1.4.1 Elektronik ve optik özellikler

Optik ve elektronik özellikler NP'ler için büyük ölçüde birbirlerine bağlı olmaktadır (Gupta ve Nayak, 2012). Örneğin, soy metaller NP'leri boyuta bağlı optik özelliklere sahiptir ve dökme metal spektrumunda bulunmayan güçlü bir UV-görünür sönme bandı sergilerler. Olay foton frekans ile sabit olan bu uyarı bandı sonuçlar toplu uyarma ve iletim elektron ve lokalize yüzey plazma rezonans (LSPR) olarak da bilinir (Hao ve ark., 2016).

LSPR uyarımı, son derece büyük molar uyarma katsayısı rezonansı ile dalga boyu seçimi emilimi ile sonuçlanmaktadır (Wu ve ark., 2015). LSPR spektrumunun tepe dalga boyunun NP'lerin boyutuna, şekline ve taneler arası aralığına, ayrıca kendi

elektrik özelliklerine ve substrat, çözücüler ve adsorbatlar da dahil olmak üzere kendi yerel ortamına bağlı olduğu iyi bilinmektedir(Peng ve ark., 2016).

3.1.4.2. Manyetik özellikler

Nano parçacıklarının manyetik özellikleri manyetik kayıt, manyetik sıvılar, biyomedikal uygulamalar ve katalizde önemli bir rol oynamaktadır. Araştırmacılar için de büyük ilgi kaynağıdır (Priyadarshana ve ark., 2015).

Literatürde NP'lerin boyut kritik değer yani 10-20 nm olduğu zaman en iyi performansı gösterdiğini ortaya koymuştur (Reiss and Hütten 2005). Bu kadar düşük ölçekte NP'lerin manyetik özellikleri etkili bir şekilde baskın olması bu nano parçacığı paha biçilmez kılar ve farklı uygulamalarda kullanılabilir (Reiss ve Hütten, 2005; Priyadarshana ve ark., 2015; Faıvre ve Bennet, 2016).

NP'lerde eşit olmayan elektronik dağılım manyetik özelliğe yol açar. Bu özellikler aynı zamanda sentetik protokole bağlıdır ve bunların hazırlanması için solvotermal, birlikte çökelme , mikroemülsiyon, termal bozunma sentezi gibi çeşitli sentetik yöntemler kullanılabilir (Wu ve ark., 2008; Suanon ve ark., 2016).

3.1.4.3. Mekanik özellikler

Nanopartiküllerin birbirinden farklı mekanik özelliklere sahip olmaları, ayrı birçok alandaki araştırmacıların yeni uygulamalar aramasına neden olmuştur. Nanopartiküllerin tam olarak mekanik yapılarına hakim olabilmek için elastik, sertlik, modül, şekil değiştirme, yapışma, sürtünme vb gibi farklı parametlerinin araştırılması gerekmektedir(Guo ve ark., 2014).

NP'ler, mikropartiküllere ve bunların dökme malzemelerine kıyasla farklı mekanik özellikler göstermektedirler. NP'lerin mekanik özellikleri ve bunların herhangi bir yüzeyle etkileşimleri üzerinde iyi kontroller, yüzey kalitesini aydınlatmak ve malzemenin çıkarılmasını arttırmak için hayati öneme sahiptir (Yu ve ark., 2014). Bu alanlardaki verimli sonuçlar genellikle elastik modüllerin ve sertlik, hareket yasası, sürtünme ve arayüzey yapışması ve bunların boyutuna bağlı

özellikleri gibi NP'lerin mekanik özelliklerinin temellerine derinlemesine bir bakış gerektirir(Guo ve ark., 2014).

3.1.5. Nanopartiküllerin çevresel durumları

Nanopartiküllerin 1-100 nm arasında küçük boyutlara ve yüksek yüzey/hacim oranı ile benzersiz özelliklere sahip olması birçok alanda uygulanması diğer alternatif yöntemlere göre çekici, ekonomik ve en önemlisi çevre dostudur (Wang ve ark., 2010; Tunca, 2015).

Nanopartiküllerin endüstriyel alandaki kullanımları düşünüldüğünde, gerek su ve gerek hava yolu ile çevreye yayılmalarının son derece kolay olduğu gözlemlenmektedir (Brar ve ark., 2010).

Duş, bulaşık, çamaşır ve yağmur sularının nanopartikül içeren ürünlere teması sonucunda su içerisine karışan nanopartiküller aynı zamanda suyun izlediği yol olmakta ve bu sayede atıksu arıtma tesisine taşınmaktadırlar (Ünşar ve Perendeci, 2016). Bununla birlikte Fe_3O_4 nanopartikülleri, atıksu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonu çıkarmak için birlikte çökeltilerek metal bağlanması için uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Chen ve ark., 2018). Atıksu arıtımının nanopartiküller üzerinde etkileri ve bu partiküllerin atıksu ya da arıtma çamurundaki etkin giderim metotları net olarak bilinmemektedir (Brar ve ark., 2010).

Literatürde bulunan mevcut çalışmalar, bu partikül maddelerin atıksu arıtımı dışında, çeşitli mikroorganizma, bitki, balık ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerine odaklanmıştır (Kahru ve Dubourguier 2010; Savolainen ve ark., 2010). Nanopartikül maddelerin ekosistem ve canlılar üzerindeki olumlu/olumsuz etkilerini inceleyen çalışmaların sayısı artmamıştır. Organizmaları veya hücreleri spesifik açıdan araştıran çalışmaların sayısına kıyasla, nanopartikül maddelerin aerobik ve anaerobik olmak üzere çeşitli ekosistemlere etkilerini proses açısından bir bütün olarak inceleyen çalışmaların sayısı kısıtlıdır (Mao ve ark., 2015).

3.1.6. Anaerobik çamur çürütme

Dünya, yeni teknolojik gelişmelerin nüfusu attırdığı ve nüfus artışının yeni teknolojik gelişmelerin yaşanmasını gerektirdiği bir döngü içerisindedir. Bu döngüde, yenilenebilir enerji, enerji üretimi, çevresel akıbet ve atık yönetimi dünya kaynaklarının sürdürülebilirliğinde kritik öneme sahip konularıdır (Sezgin, 2013).

Anaerobik arıtım (Anaerobic Digestion -AD), organik ve inorganik maddelerin anaerobik (oksijensiz) ortamda mikroorganizmlar tarafından CO_2, CH_4, H_2S ve NH_3 gibi nihai ürünlere dönüştürülmesi için başlıca biyolojik bir arıtma yöntemidir (Baek ve ark., 2019). Karmaşık biyo-kimyasal bir reaksiyon olmakta ve toksik etkilerden dolayı inhibisyon riski taşımaktadır (Malamis ve ark., 2014).

AD yöntemi, önceleri sadece çamur çürütme amacıyla kullanılmıştır. Sonrasında oluşturduğu avantajlar göz önünde bulundurulup, bu alanda da yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle de enerji maliyeti açısından aerobik arıtma yöntemine kıyasla daha az enerji ihtiyacı ve ortaya çıkan metan gazının enerjiye dönüştürülmesi anaerobik arıtma yönteminin daha da yaygınlaşmasına yol açmıştır (Zhang ve ark., 2018).

Anaerobik arıtmada biyokütleye dönüştürülen organik madde %5-15 olduğundan dolayı aerobik arıtma sürecine göre biyolojik büyüme hızı düşüktür. Bu nedenle arıtma sonrası biyolojik çamur bertarafı olası sistemlere nazaran maliyeti düşük ve kolaydır. AD tankına kesikli ya da sürekli olarak giren çamur belirli zaman periyodlarında reaktörde kalmaktadır (Ahmadi-Pirlou ve ark., 2017). Anaerobik sindirim, organik maddeleri metan (CH_4) ve karbon dioksitin (CO_2) biyogaza dönüştürme kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle atık aktif çamur stabilizasyonu için en çok uygulanan tekniktir (Feng ve ark., 2015).

Anaerobik çürütücü işleminin temel avantajları, besin ve biyogaz kullanımı bakımından zengin olup uygun şekilde yararlanılabilecek bir atıksu akışının üretilmesi yoluyla enerji üretimidir (Khalid ve ark., 2011). Ayrıca, etkili biyolojik bozulmaya ulaşmak için yüksek alıkonma süresi, ortaya çıkan atığın etkin bir şekilde arıtıldıktan sonra işleme tabi tutulması ihtiyacı ve serbest amonyak, klorür, sülfat ve

organik maddelerin birikmesinden dolayı işlemin potansiyel olarak inhibe edilme tehlikesi veya temel iz elementlerin eksikliği gibi dezavantajlara da sahiptir(Malamis ve ark., 2014).

Enerji üretiminde ve atık yönetiminde kullanılan yöntemlerden biridir. Moleküler organik ve inorganik madde parçalanması işlemi olup biyolojik olarak çamurun oksijen yokluğunda parçalanması (AD), ekonomik yararlar getirebilecek veya ısı üretimi için kullanılan atıklardan metanı ve hidrojeni geri kazanmada uygun ve sürdürülebilir bir işlem olarak kabul edilir. Çamurun arıtımı için genellikle anaerobik çamur çürütücüler kullanılmaktadır (Sezgin, 2013; Malamis ve ark., 2014; Tufaner, 2016).

Anaerobik çamur çürütmenin diğer çamur stabilizasyon işlemlerine göre avantaj ve dezavantajları Çizelge 3.3'de gösterilmiştir (Bayhan, 2018).

Çizelge 3.3 Anaerobik çamur çürütme avantaj ve dezavantajları

AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Anaerobik çürüme sonra stabilize olmuş çamurun kokusuz ve bozunma gerçekleşmeksizin depo edilebilmesi.	Çürüme sonrası oluşan üst faz suda (süpernatant) askıda katı madde, çözünmüş ve partikül organik maddeler, azot, fosfor ve diger bileşikler bulunması
Üretilen enerjinin tesis içerisinde kullanımı (ısıtıcı ve karıştırıcı).	Yatırım maliyetinin yüksek olması
Bekletme süresi uzun olduğundan patojenlerin zararsız halde bulunması	Metanojenlerin toksik madde, pH ve çevre koşullarına karşı aşırı hassas olması
Anlaşılır ve basit düzeyde işletim süreci	Sıcaklıklar düşünce kinetik hızın yavaşlaması
Ham çamurdaki katı madde giderimi %25-50 olması	Biyokütle gelişimi için uzun adaptasyon süresi
Enerji tasarrufu sağlanması ve kulanılabilir değerli yan ürünler oluşumu	Geri devir akımı, atıksu arıtma tesisinin katı madde yükleme oranını, O_2 ihtiyacını ve besi maddesi yükünü artırması
Aerobik sistemde giderilemeyen bazı maddelerin anaerobik arıtım ile giderimi	Yetersiz çıkış kalitesi ve koku problemi
Atık gaz arıtımı gereksiniminin azalması	Yoğun alkalinite gereksinimi (bazı atıksular için)

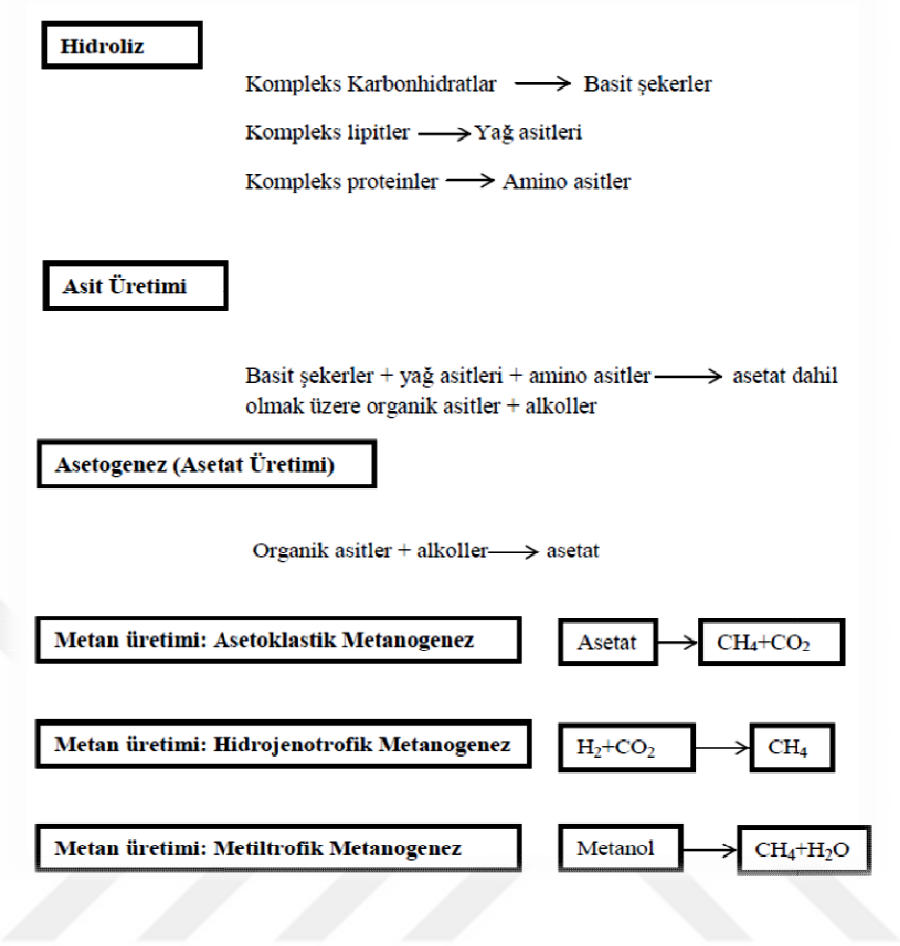
3.1.6.1 Ananerobik arıtım mikrobiyolojisi

Anaerobik arıtım, organik maddenin biyogaza ve organik gübreye parçalanması için bir dizi metabolik reaksiyon içeren karmaşık bir mikrobik süreçtir. Tüm süreç temel olarak hidroliz, asit üretimi ve metan gazı üretimi olmak üzere temelde üç basamaktan oluşmaktadır. Her bir basamakta gerçekleşen koşul ve mikroorganizmalar farklılık göstermektedir. Mikroorganizmalar tek başlarına parçalayamadıkları organik bileşenleri, simbiyotik bir uyum içerisinde diğer mikroorganizma grupları ile birlikte parçalayarak besin eldesi sağlamaktadırlar (Aghayev, 2019).

AD işlemindeki ilk adım, organik materyallerin hidrolizidir. Bu adım sırasında proteinler, karbonhidratlar ve yağlar gibi makromoleküller, bakteri ve mantarlar tarafından sırasıyla aminoasitlere, şekerler ve yağ asitlerine ayrılırlar (Leis ve ark., 2014). Hidroliz aşaması, toksik yan ürünlerin oluşumuna bağlı olarak en yavaş veya hızı sınırlayan adımdır. Genellikle substratlara ön işlem sağlanarak hızlandırılmaktadır (Kumar ve Samadder, 2020).

İşlemin ikinci aşaması asit üretimidir. Asidojenik bakteriler şekerleri, aminoasitleri ve yağ asitlerini organik asitlere, alkollere ve ketonlara, asetat, CO_2 ve H_2'ye dönüştürmektedirler. Daha sonra yağ asitlerini ve alkolleri, biyogaz oluşturmak için metanojenik arkea tarafından kullanılan ürünleri asetat, H_2 ve CO_2'ye dönüştürürler (Tufaner, 2016).

Üçüncü basamak ise metan gazı oluşumudur. Kısaca karmaşık yapıdaki fermantasyon ürünlerinin reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin metanojenler tarafından CH_4, CO_2 ve suya dönüştürülmesi işlemidir. Oldukça yavaş bir işlemdir. Bu prosesler yüksek potansiyelli metan gazı oluşturur ve enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir (Malamis ve ark., 2014). Anaerobik arıtım basamaklarının genel hali Şekil 3.2 ’de gösterilmiştir(Arsova, 2010).



Şekil 3.2. Anaerobik arıtım basamakları

3.1.6.2. Anaerobik arıtım basamakları

Hidroliz, kompleks organik maddenin çözünmüş organik maddeye ayrıldığı anaerobik arıtım sürecinin ilk aşamasıdır. Karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen en çok tercih edilen işlemlerden biridir(Angelidaki ve ark., 2011).

Hidroliz için üç ana birincil substrat (biyo-polimerler), sırasıyla monosakkaritlere, uzun zincirli yağ asitlerine artı gliserol ve aminoasitlere dönüşmektedir. Ayrıca hidrolize olan karbonhidratlar, lipitler ve proteinlerdir. Biyogaz üretim hızı, ürünleri metanogenez aşaması için substratlar olduğundan, bu aşamaya büyük ölçüde bağlıdır. (Ma ve ark., 2019b).

Hidroliz, kompleks sindirim sürecinde hız sınırlayıcı rol oynamaktadır. Anaerobik sindirimin mikrobiyolojisi, her biri kendine özgü optimum çalışma koşullarına sahip olan birkaç bakteri grubunu içeren karmaşık ve hassas yapıdır. Bu gruplar pH, alkalinite, serbest amonyak konsantrasyonu, hidrojen, sodyum, potasyum, ağır metaller, uçucu yağ asitleri(VFA) ve diğerleri gibi çeşitli işlem parametrelerine duyarlıdır (Dewil ve ark., 2008).

Sindirimi hızlandırmak ve biyogaz üretimini arttırmak üzere, organik maddelerin daha küçük moleküllere ayrılması için çeşitli ön işlemler gerekmektedir. Tüm ön işlemler, çamur hücrelerinin lizizine veya parçalanmasına neden olmaktadır. Böylece hücre içi materyali su fazına salar ve çözer ve refrakter organik materyali biyolojik olarak bozunabilen türlere dönüştürerek verim arttırılmaktadır (Dewil ve ark., 2008; Nopens ve ark., 2009; Yang ve ark., 2010).

Çamurun biyolojik enzimler tarafından hidrolizi, son yıllarda giderek daha fazla araştırılmaktadır ve çok sayıda enzimin (amilaz, proteaz, lipazlar ve endo-glikanazların vs.), biyolojik olarak parçalanabilen partikül organik maddelerin hidrolizinde önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir (Zhou ve ark., 2015).

Önceki araştırma ve çalışmalar, ek enzimlerin çamurun sindirilebilirliğini artırabildiğini, sindirim süresini azaltabildiğini (Campos ve ark., 2009), bertaraf maliyetlerini azaltabildiğini (Yang ve ark., 2010) ve çalışma koşullarının kolayca kontrol edilebildiğini (Luo ve ark., 2011) göstermektedir.

Hidroliz aşaması, anaerobik parçalanma prosesleri için hız sınırlayıcı basamak olarak kabul edilmektedir. Bu basamaktaki dönüşüm işlemi dış enzimler tarafından gerçekleştiğinden çalışma faktörleri (pH, sıcaklık ve bekleme süresi) aşamanın hızını da etkilemektedir. Bakteri ve substratlar arası kütle transferi, tema ve verimlilik etkili karıştırma hızı ile arttırılmaktadır (Ben Yahmed ve ark., 2017).

Asit üretimi aşaması, düşük molekül ağırlıklı maddelerin asit bakterilerince asetik asit, uçucu yağ asitlerine, alkollere, CO_2 ve H_2'ye dönüştürülmesi işlemidir. Asit üretim safhasında reaktör işletme şartlarının 1000-1500 mg/L konsantrasyonlarında olması istenmektedir. Fakat kararlı halde olmaması souncunda

hidroliz ürünleri, propiyonik, bütirik, izobütirik, valerik ve izo valerik asit gibi ikiden fazla karbonlu yağ asitlerine dönüştürülmektedir (Khanal, 2009).

Anaerobik çürütmede asitleşme fazının performansı da son derece önemlidir, çünkü özellikleri ve kimyasal bileşimi sonraki metanogenezi doğrudan etkileyebilir. Ayrıca, bazı karmaşık organik atıklar için, özellikle de lignoselülozik biyokütle için, hidroliz ve asit oluşumu anaerobik çürütme prosesi sırasında hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir (Liu ve ark., 2012).

Asit üretim aşamasında 2 farklı reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlar fermantasyon ve asetogenez reaksiyonlarıdır (Dombaycı Hancıoğlu, 2017). Fermantasyon reaksiyonu sırasında çözünmüş organik ürünler propiyonik, formik, butirat, valerik v.b. ketonlar ve alkoller gibi çoğunlukla uçucu (kısa zincirli) yağ asitleri olan kolay ve basit organik bileşiklere dönüştürülmektedir (Yuan ve ark., 2019). Bu aşamada meydana gelen tipik reaksiyonlar şunlardır:

- Propionatın asetata dönüşümü,

$$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + HCO_3^- + 3H_2 \quad (3.1)$$

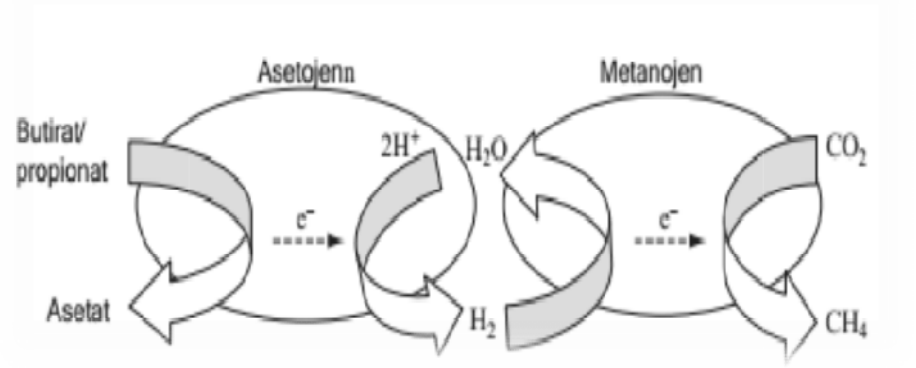
- Butiratın asetata dönüşümü,

$$CH_3(CH_2)_2COO^- + 2HO_2 \rightarrow 2C_2H_3COO^- + H^+ + 2H_2 \quad (3.2)$$

Asetogenez reaksiyonu asetatın sentezlenmesi olayıdır. Asetat, CO_2 indirgemesi ve organik asit ile oluşmaktadır. Bu süreçte oluşan organik maddeler asetogenez fazındaki bakteriler için substrat görevi taşımaktadır (Aghayev, 2019). Propiyonik ve bütirik asit gibi bileşiklerin asetogenez fazındaki hidrojen ayrıca öneme sahiptir. Bu reaksiyonlar ancak H_2 konsantrasyonu düşerse gerçekleşebilmektedir. Dolayısıyla hidrojen temizleyici bakteri grupları bu reaksiyonun temel fizibilitesi oluşturmaktadır (Arsova, 2010) ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir (Aghayev, 2019).

Asetojenik reaksiyonlar,

$$2HCO_3^- + 4H_2 + H^+ \rightarrow CH_3COO^- + 4H_2O \quad (3.3)$$



Şekil 3.3 Asetonojen ve metanojenkademeleri

Asitleşme fazının performansı da son derece önemlidir, çünkü özellikleri ve kimyasal bileşimi sonraki metanogenezi doğrudan etkileyebilir. Ayrıca, bazı karmaşık organik atıklar için, özellikle de lignoselülozik biyokütle için, hidroliz ve asit oluşumu anaerobik çürütme prosesi sırasında hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir (Liu ve ark., 2012).

Metanogenez, çok çeşitli ortam ve koşullarda meydana gelen anaerobik biyokütle yıkımının terminal sürecidir. Metanojenler, dünyada çok çeşitli anaerobik ortamlarda bulunan mikroorganizmalardır. Metan gazı üretimi, yeşil gaz ve fosil yakıtlara en iyi alternatiflerden biri olarak kabul edilen sistemdeki son süreçtir (Wang ve ark., 2020b). Anaerobik koşullar altında, organik madde başlangıçta hidrolize edilir ve metan üretimi için metanogenez yoluyla daha da kullanılabilen asetik asit ve hidrojene fermente edilir (Liu ve ark., 2015).

H_2 ve CO_2, metanogenez fazı için en yaygın ve önemli substratlardır ve aynı zamanda enerji tasarrufu için alternatif bir yol olarak asetat sentezinin öncüleri olmaktadırlar (Annie Modestra ve ark., 2015).

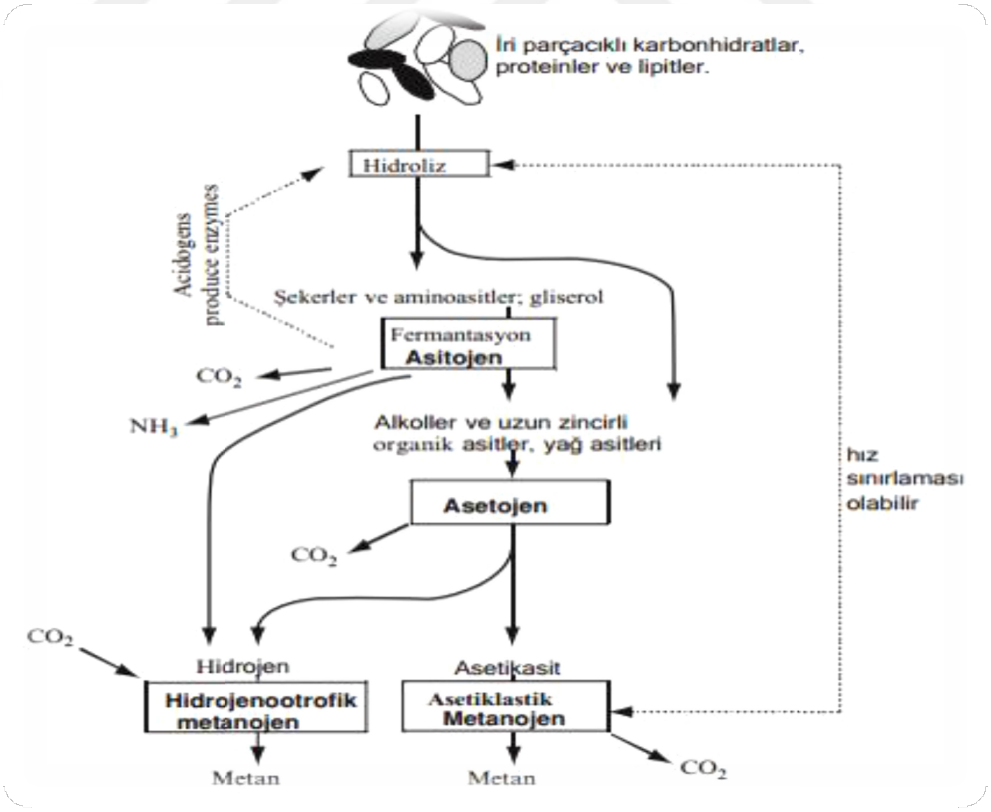
$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- \quad (3.4)$$

Anaerobik süreçte asetik asit parçalanması ya da CO_2 ile H_2'nin en uygun reaksiyonda sentezlenmesi sonucunda metan gazı oluşmaktadır (Ma ve ark., 2019a).

$$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O \quad (3.5)$$

Metanogenez aşamasında açığa çıkan CH_4'ün %70'i asetik asitin metan gazına dönüşümü, %30'u CO_2 ve H'nin maten bakterilerince indirgeme reaksiyonları ile oluşmaktadır. Metan oluşum süreci bozuntuya uğradığı zaman yüksek asidifikasyon gerçekleşmektedir (Reyes-Contreras ve ark., 2019).

Asetojenler, metanojenler ile değil de H_2S üreten mikroorganizma grupları ile reaksiyon oluşturğunda, metanojenler bundan etkilenip çoğalmaz ve H_2S toksik etkilerine maruz kalmaktadırlar. Bu nedenle metan üretim verimi düşecektir. Metanojenler, hidrojen oluşturan bakterilerce yakın temasta bulunup, çözünmüş konsantrasyon seviyelerinin düşük oranda kalmasını sağlamaktadırlar. Metan üretiminin gerçekleşmesi için büyük bir kısım hidrojenotrofik metanojenlere asetojen bakterileri hidrojenin doğrudan sağlanması için biyofilm ve floklarda oluşmaktadır ve Şekil 3.4' de gösterilmiştir (Angelidaki ve ark., 2011; Liu ve ark., 2015).



Şekil 3.4.Metan gazı üretim aşaması

Anaerobik çamur çürütme, organik maddeleri CH_4 ve CO_2 'in biyogaza dönüştürülmesinde önemli bir paya sahiptir. Bununla birlikte, metan verimi genellikle çamurun yavaş hidrolizi ile sınırlıdır (Feng ve ark., 2015). Metanojenik bakteriler ani sıcaklık (gündüz/gece) değişimleri ve pH'a son derece duyarlıdır ve metanojenlerin büyüme oranı büyük ölçüde etkilediği için 6.8 -7.2 pH aralığında tercih edilmektedir (Zhou ve ark., 2017).

Metan hem asetotrofik hem de hidrojenotrofik metanojenler tarafından üretilebilir ve çevre koşullarındaki farklılıkların yanı sıra reaktör çalışma koşullarının (pH, sıcaklık, hidrolik tutma süresi, girdi malzemesi) bu toplulukların bileşimini etkiledikleri bildirilmiştir (Brennan ve Owende, 2010; Kim ve ark., 2013; Franke-Whittle ve ark., 2014; Leis ve ark., 2014).

Önceki iki safha da gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda meydana gelen asetat, asit, H_2 metan üreten bakteri grupları tarafından biyogaz dönüştürülmektedir. Biyogaz, anaerobik şartlar altında organik maddelerin biyo-kimyasal fermantasyonu sonucu açığa çıkan renksiz, kokusuz, havadan %20 oranında daha hafif olan yanıcı bir gaz çeşitidir (İlkılıç ve Deviren, 2011; Çelik ve ark., 2016).

Biyogaz üretimi ile uygun maliyetli enerji ve biyoenerji verimliliği sağlanmak istendiğinden dolayı büyük önem taşıyan biyolojik bir süreçtir. Bu sebeple gerçekleşecek aşamaların eksiksiz ve birbirleri ile uyum içerisinde olması gerekmektedir. Biyogaz bileşiminde metan gazı üretim başarısı, mikroorganizma cinsi ve mikt., sıcaklık, ortam pH, partikül büyüklüğü, C/N oranı, fermantasyon süresi, kuru madde mikt.vb. faktörlere bağlıdır (Ugwu ve ark., 2020).

Demir bileşikleri, metanogenez dahil olmak üzere çeşitli biyolojik işlemlerin gerçekleştiği hem doğal hem de tasarlanmış anaerobik ortamlarda bol miktarda bulunur. Demir, metanojenler ve ayrıca AD ile ilişkili diğer mikroorganizmalar için önemli bir eser elementtir. En önemli özellikleri su da çözünürlük ve kristallik belirlemeleridir. Demir bileşiklerinin anaerobik ortamlarda metanogenez üzerindeki farklı etkileri sistematik olarak gözden geçirilmemiştir, ve biyogaz üretiminde demir bileşiklerinin olası uygulamalarını incelemek için daha kapsamlı bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır (Baek ve ark., 2019).

3.1.6.3. Anaerobik çürütme prosesini etkileyen faktörler

Ham maddenin parçacık boyutu reaktörün performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Küçük boyutlu parçacıklar daha iyi biyogaz verimi gösterir. Çünkü metan üreten bakteriler substratın parçalanabilir organik maddesi ile daha iyi temasa sahiptir (Ajay ve ark., 2020).

Partikül büyüklüğünün azaltılması, karıştırma ve pompalama sırasındaki zorlukları azaltabilmektedir. Bu nedenle, daha homojen bir karışım elde etmek için reaktörün beslenmesinden önce parçacık büyüklüğünün azaltılması gerekmektedir. Ayrıca partikül büyüklüğü hidroliz hızı üzerinde de önemli etkiye sahiptir (Kumar ve Samadder, 2020).

Katı tutma süresi (SRT), çürütücü hacim boyutlandırlması için önemli bir parametredir. Çünkü çürütme işlemi mikroorganizmaların organik materyali sindirmek ve çoğaltmak için gerekn sürenin fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır (Qin ve ark., 2017). SRT, işlemin kinetiği, substrat tipine, sıcaklığa ve oranik yükleme oranına bağlıdır. Düşük SRT, VFA birikimine, alkalinite artışına ve biyokütlenin yıkanma potansiyeline neden olmaktadır. Yüksek SRT ise, çürütücü bileşenlerin yetersiz kullanımıyla sonuçlanmaktadır. En kısa SRT değeri 35 °C'de mikro organizmaların yıkanmasını önlemek için 10 gündür (Jain ve ark., 2015).

Sıcaklık, herhangi bir anaerobik arıtma reaktöründe biyokimyasal reaksiyonların termodinamik dengesini, proses kinetiğini (Fernández-Rodríguez ve ark., 2013), kararlılığı, mikrobiyal büyüme hızını, mikroorganizmaların çeşitliliğini (Jain ve ark., 2015) ve metan verimini (Gil ve ark., 2018) etkilediği için önemli bir değişkendir (Panigrahi ve Dubey, 2019). Genel olarak anaerobik bakteriler psikrofilik (<20°C), mezofilik (30-40 °C) ve termofilik (50-65 °C) olmak üzere üç farklı koşullarda büyüyemektedirler. Anaerobik arıtım min. 20°C ve max. 60 °C sıcaklıkta çalıştırılmaktadır (Eduok ve ark., 2017).

Anaerobik arıtma süreci mezofilik sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Çünkü metanojenezi inhibe eden VFA ‘ların daha az birikimi (Liu ve ark., 2016),

biyogaz verimi için daha az enerji ihtiyacı (Mao ve ark., 2015) ve kararlı hal yapısını korumasıdır (Komilis ve ark., 2017).

Termodinamik, daha yüksek bir sıcaklığın propiyonatın asetat, CO_2, H_2'ye parçalanması gibi endergonik reaksiyonlara uygun olduğu, ancak hidrojenotrofik reaksiyonlar ve metanojenez gibi eksergonik reaksiyonlara uygun olmadığını göstermektedir (Li ve ark., 2015).

Hidrolik tutma süresi (HRT), çürütme işleminde tüm proses stabilitesini etkilemektedir. HRT'de besin maddelerinin %70-80'i reaksiyonda bertaraf edilecek şekilde seçilmelidir (Andrade ve ark., 2019).

Anaerobik arıtım sürecini etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Anaerobik bakteri gruplarının büyümeleri için farklı pH aralıklarına ihtiyaçları vardır (Hao ve ark., 2016).

pH, anaerobik sindirim işlemi sırasında sistemin stabilitesini göstermektedir. AD genellikle 6.5-7.5 pH aralığında tutulmaktadır; ideal olan nötr'dür (Panigrahi ve Dubey, 2019). Fermantif bakterilerin büyümesi için 4-8.5 pH aralığı gerekirken metanojenler için 6.5-7.2 pH aralığı uygundur. Asetojenler için ise düşük pH seviyelerinde ana VFA'lar asetik ve bütirit asitlerken, yüksek pH seviyelerinde ise asetik ve propionik asit daha baskın rol oynamaktadır (Su ve ark., 2014).

Anaerobik çürütme işlemi sırasında üretilen VFA'lar pH düşürmektedirler. Bu düşüş sırasında CO_2, NH_3, bikarbonat formunda alkalinite üreten metanojenik bakteri gruplarının da aktivitesi karşılanmaktadır (Kumar ve Samadder, 2020). Sistemdeki pH, gaz fazında CO_2 konsantrasyonu ve sıvı faz da HCO_3^-alkalinitesi ile kontrol edilir. CO_2 konsantrasyonu sabit kalırsa, olası HCO_3^- alkalinite eklenmesi çürütücü pH'sını artırabilmektedir (Jain ve ark., 2015).

Anaerobik arıtım işleminin ilk aşamasında, çözünür formdaki organik bileşikler, VFA olarak bilinen (asetik, propiyonik, bütirik ve valerik asitten oluşan) ara ürünlere dönüştürülmektedir. Genel olarak bakterileri tüketen yağ asitlerinin tüketim oranı üretimden daha az olduğunda VFA konsantrasyonu artmaktadır (Yuan ve ark., 2019).

Substrat, VFA'ların birikme potansiyelini önemli ölçüde etkilemektedir (Moretto ve ark., 2019). Bu birikme sorunu daha çok tek kademeli kesikli reaktör ve daha spesifik olarak mono sindirim aşamasında ortaya çıkmaktadır (Garcia-Aguirre ve ark., 2019). Anaerobik reaktörün kararlı hal performansı için VFA konsantrasyonu 50 - 250 mg /L aralığında olması gerekmektedir (Owusu-Agyeman ve ark., 2020).

C/N, mikroorganizmaların büyümesi için enerji kaynağı ve hayati besinlerdir. AD sürecindeki bakteri gruplarının büyümeleri ve kararlı hal yapısının korunması için optimum besin dengesi C/N oranı gerekmektedir. Genel olarak, 20-30 C/N aralığı en uygun koşul olarak kabul edilmektedir (Chatterjee ve ark., 2019).

Amonyak, anaerobik sindirim sürecinin ara yan ürünlerinden biridir ve anaerobik reaktör içindeki mikrobiyal aktivitelerin başlıca inhibitörlerinden biridir (Akkindelel ve Sartaj, 2018). Proteinin veya diğer azot bakımından zengin organik substratların biyodegradasyon işlemi sırasında oluşur ve esas olarak amonyum (NH_4^+) ve serbest amonyak (NH_3) formunda bulunur (Bayhan, 2018).

Düşük konsantrasyonda, amonyak sistem için bir tampon görevi görebilir, ancak daha yüksek konsantrasyonda ve yüksek pH'da, metanojenler için toksik etki yaratmaktadır. Anaerobik çürütücüdeki amonyak inhibe edici konsantrasyon esas olarak pH, sıcaklık, C/N oranı, substrat tipine bağlıdır (Ma ve ark., 2019b).

Bakterileri gruplarının büyümesi için düşük amonyak konsantrasyonlarına ihtiyaç duyulurken, daha yüksek seviyeler mikroorganizmaların inhibisyonuna neden olmaktadır (Yenigün ve Demirel, 2013). Yüksek amonyak konsantrasyonu daha düşük biyogaz üretimine ve hatta sindirim başarısızlığına neden olmakla kalmaz, aynı zamanda atık sudan amonyak emisyonuna da neden olmaktadır(Wang ve ark., 2020a).

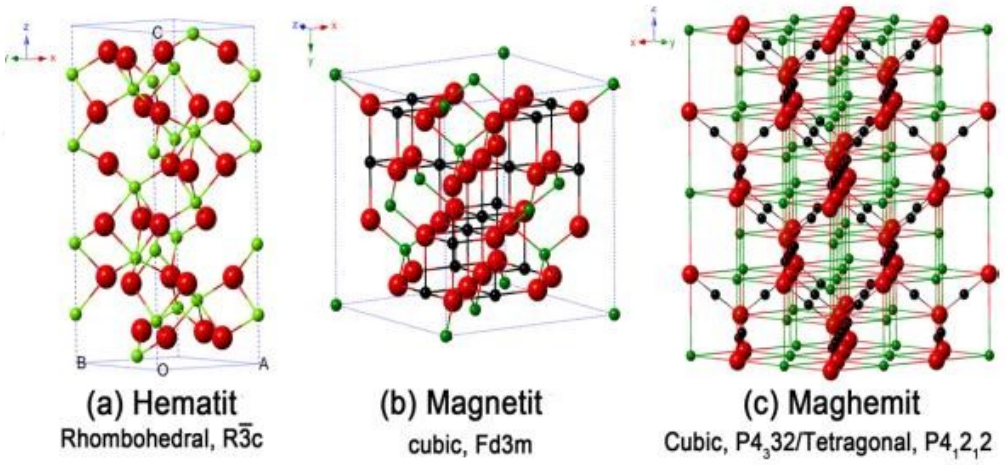
3.1.7. Manyetik demir oksit nanopartiküller

3.1.7.1. Demir oksit yapılar

İnsanoğlunun kullandığı ilk manyetik maddenin demir oksit olmasından dolayı uygulamalarda önemi büyüktür. Farklı manyetik özellik ve birçok değişik kimyasal bileşenden oluşmaktadır. En yaygın bulunan metal oksitlerdir (Singh ve ark., 2019).

Demir oksit, hidroksit ve oksit hidroksit yapılar, Fe iyonları, O^{2-} veya OH^- iyon düzenlenmesi sonucunda oluşmaktadır. Demir oksitlerin yapısını incelenmesinde iki temel yol vardır. Birincisi; anyon düzenlenmesi (paketleme), ikincisi; merkez katyon ve ona en yakın duran komşu anyonlardan oluşan tetrahedral veya oktahedral bağlantılardır (Bayrak, 2012).

Doğada demir oksit nanopartikül maddeler çeşitli formlarda bulunmaktadır. Demir oksitlerin en önemlileri, Fe_xO (vustit), Fe_3O_4 (manyetit), γ-Fe_2O_3 (maghemit), αFe_2O_3 (hematit)'lerdir. Bunlar arasında Fe_3O_4(magnetit), daha kararlı yapıda ve en güçlü manyetizmaya sahiptir. Kristal yapıları Şekil 3.5' de gösterilmektedir (Gündoğdu, 2016).

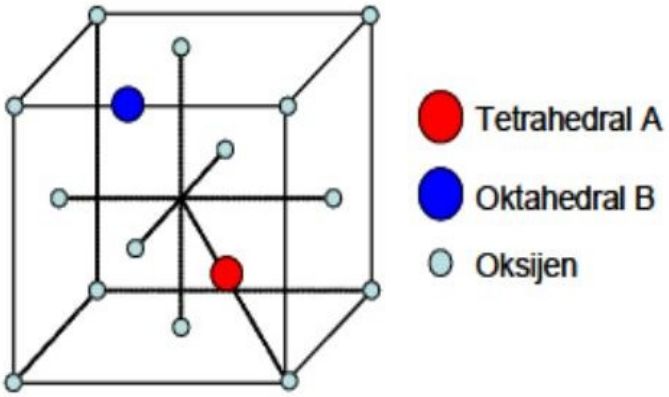


Şekil 3.5. Manyetit, maghemit, hematitin kristal yapıları

Hematit (αFe_2O_3), demir oksit için bilinen en eski stabil formdur. Toksik etki yaratmaz, biyouyumludur. Ayrıca çevre dostu ve ekonomiktir (Bhateria, 2019). Önemli renk pigmentidir. Mineral olarak parçalanmışsa kırmızı, kabaca kristallenme varsa siyah ya da gri renktedir. Diğer demir oksit maddelerin dönüşmesine oranla oldukça kararlı yapıdadır. Hematit kayalarda ve topakta bol miktarda bulunduğundan toprak kayması ve erozyonu riskini azaltmaktadır (Özel, 2015).

Maghemit (γ-Fe_2O_3) magnetitle benzer özellikler taşımaktadır. Farklı olarak sadece Fe^{+3} iyonlarından oluşmaktadır. Kristal yapısında Fe^{+3} iyonlarının yarısı tetrahedral diğer yarısı da oktahedraldir. Kırmızı ya da Kahverengi renkte ferrimanyetik mineraldir. Magnetitin toprakta, hava ile temas etmesi sonucunda oluşmaktadır (Wu ve ark., 2015).

Manyetit (Fe_3O_4), 2:1 molar oranında Fe^{+3} ve Fe^{+2} iyonlarından oluştuğu için diğer demir oksit iyonlarından farklıdır. Siyah renkte ferrimanyetik mineraldir (Reddy ve ark., 2012). Oksijen iyonları doğrıltusunda her üç eksen boyunca birbirine karşılık gelen durumda küp içerisine düzenli bir şekilde yerleştiği kübik birim hücrelerden oluşmaktadır. Ters spinel kristal yapıya sahiptir. Fe^{+3} iyonlarının yarısı tetrahedral bir diğer yarısı oktahedral ve Fe^{+2} iyonlarının hepsi oktahedraldir (Wu ve ark., 2015). Birim hücre, 32 O^{2-} anyonu, 16 Fe^{+3} katyonu ve 8 Fe^{+2} katyonları olmak üzere 56 atomdan oluşmaktadır(Mu ve ark., 2011). Manyetitin kristal yapısı Şekil 3.6' da verilmiştir (Gündoğdu, 2016).



Şekil 3.6. Manyetitin kristal yapısı

3.1.7.2. Demir oksit yapıların manyetik özellikleri

Fe_3O_4 nanoparçacıkları mıknatıs tozundan (Fe_3O_4) daha pahalıdır. Manyetik bir malzeme olarak bilinen demiroksit (Fe_3O_4), manyetik alan üreterek Fe (II) ve Fe (III) 'e iyonize edilebilir (Gupta ve Nayak, 2012). Harici bir manyetik alanın yardımıyla, katı-sıvı ayrılma probleminin aşılmasında başarılı olmuştur. Ayrıca, atık su arıtımına Fe_3O_4 eklenmesi, aktif çamurdaki demir bileşiklerini mıknatıslayabilir (Chen ve ark., 2018).

Son zamanlarda, Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller, süper paramanyetik, yüksek zorlama ve düşük Curie sıcaklıkları nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bu özelliklere ek olarak, Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller de toksik değildir ve biyouyumludur (Kim ve Kim, 2003; Wang ve ark., 2010; Abdelsalam ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2020).

Demir oksit nanopartiküller oksidasyona duyarlılığı az olduğundan dolayı kararlı manyetik etkilerini korurlar. En çok kullanılan demir oksitler manyetit (Fe_3O_4) ve maghemit (γ- Fe_2O_3)'dir. Manyetitin mıknatıslık özelliği maghemite göre daha yüksektir (Baek ve ark., 2019).

Topraklar, akiferler ve çökeltiler de dahil olmak üzere birçok anoksik ortam, mikroorganizmalar tarafından kolayca erişilebilir olan bol miktarda demir bileşiğine sahiptir. Doğada bulunan çeşitli demir bileşikleri ve bunların karakteristik ve özellikleri Çizelge 3.4' de gösterilmiştir(Baek ve ark., 2019).

Çizelge 3.4. Demiroksit nanopartiküllerin fiziksel ve manyetik özellikleri

Özellikler	Manyetit	Maghemit	Hematit
Moleküler Formül	Fe_3O_4	γ- Fe_2O_3	αFe_2O_3
Kristal Parametresi(nm)	a=0.8396	a=0.8347	a=0.5034
Kristalografik Sistem	Kübik	Kübik ve tatrahedral	Hekzagonal
Yapısal Tür	Ters Spinal	Eksik Spinal	Korindon
Manyetizma Türü	Ferromanyetik ya da SPM	Ferromanyetik ya da SPM	Zayıf Ferromanyetik
İletkenlik Ω^{-1}	10^{2} –10^{3}	2.6×10^{-5}	4×10^{-5}
Renk	Siyah	Kahverengi Kırmızı	Kırmızı
Kullanım Alanları	Ağır ortam ayırma	Elektronik ortamda manyetik pigment	Pigment üretimi

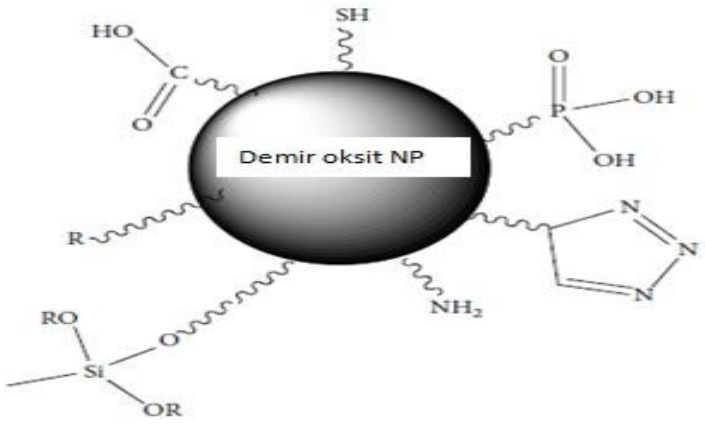
3.1.7.3. Demir oksit nanopartükül modifikasyonu

Nanopartiküllerin küçük boyutlarda ve geniş yüzey alanlarına sahip olması nedeniyle hava ile temas ettiğinde demir nanotanecikler çok kolay oksitlenirler. Nanopartiküller çeşitli organik veya polimer malzemelerle modifiye edilerek bu oksitlenmenin önüne geçilmiştir (Seders Dietrich ve ark., 2012).

Nanopartiküllere eklenebilecek fonksiyonel grup olarak; monomerik stabilleştiriciler (karboksilat, fosfat, sülfat); polimerler (dekstran, polietilen glikol, kitosan) ve inorganik malzemeler (silika) kullanılmaktadır. Bu fonksiyonel grupların bir diğer özelliği ise ortamdaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında verimi arttırmaktır (Gündoğdu, 2016).

Modifiye edilen manyetik nanopartiküllerin biyomedikal, manyetik rezonans görüntüleme, proteinleri ayırma ve çevresel arıtım v.b pek çok alanda mevut uygulamaları bulunmaktadır (Wang ve ark., 2010). Demir oksit nanopartiküllerin modifikasyonu için gerekli bazı gruplar Şekil 3.7' de gösterilmektedir (Dave ve Chopda, 2014).

Silika bileşenlerinden olan alkoksisilanın demir oksit nanopartikülüne modifikasyonu sıklıkla kullanılan teknik olmaktadır. Modifikasyon esnasında Si-OR grupları yüzeydeki hidroksil gruplarıyla etkileşime girmektedir. Trialkoksisilan kullanılarak yapılan modifikasyonda demir oksit nanopartikül yüzeyinde amin, azid, aldehid, tiyo gibi gruplar oluşmaktadır. Silika kaplama yüzeyin küçük organik moleküllere, polimerlere ve biyomoleküllere karşı seçici olmasını sağlamaktadır (Dave and Chopda, 2014; Zhou ve ark., 2015).



Şekil 3.7. Demir oksit yüzey modifikasyonu şematik gösterimi

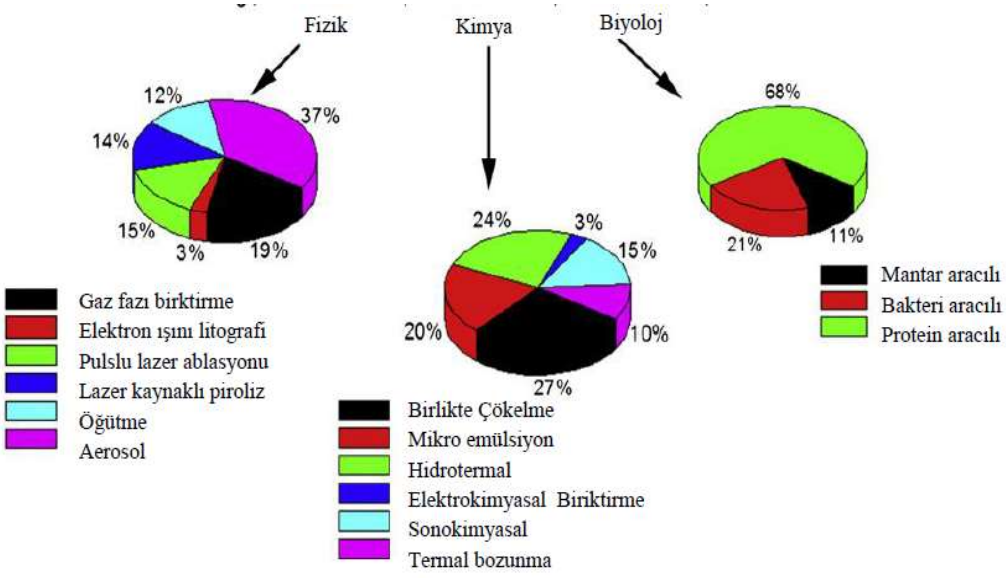
3.1.8. Manyetik demir oksit nanopartikül sentezi

Nano boyutlu adsorbentler, ağır metallerin sudan uzaklaştırılması için sıklıkla kullanılan malzemelerdir. En yaygın bulunan malzemeler metal oksitlerdir ve uygun reaksiyon koşulları altında büyük ölçekte sentezlenebilmektedirler (Maensiri ve ark., 2017). Fe_3O_4 nano materyallerin uygulamaları, ağır metallerin bertaraf edilmesinde, bu malzemelerin geniş yüzey alanı, küçük boyut ve manyetik özelliklerinden dolayı etkili olmaktadır. Yüzey modifikasyonu ise yüzeyin su içerisinde kararlılığını ve etkinliğini arttırmaktadır (Zhou ve ark., 2015).

Sudaki kirlilik giderimi için kullanılan manyetik nano adsorbentler, ağır metallerin ayrışması ve uzaklaştırılması için oldukça uygun bir tekniktir. Fe_3O_4 nano materyallerin tekrar kullanılabilirliği ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır (Dave ve Chopda, 2014).

Demir oksit nanoparçacıklarının sentezi, yalnızca temel bilimsel çıkarları için değil, aynı zamanda çeşitli alanlarda önemli uygulamaları için yoğun bir şekilde geliştirilmiştir. Uygulama alanlarının çeşitliliği sebebiyle demir oksitlerin sentezi oldukça ilgi görmektedir(Lin ve ark., 2012).

Nanopartikül sentezi için, literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler özellikle partikül yapısının kontrolü, kararlılığı, biyolojik olarak uyumlu olması açısından önem taşımaktadır (Lykhach ve ark., 2016). Demir oksit nanopartikülleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik gibi üç önemli yöntemle sentezlenir. Bu sentez yöntemleri Şekil 3.8'de gösterilmiştir (Bayrak, 2012). Kimyasal yöntemler, demir oksit nanopartiküllerinin toplu üretimi için iyi bilinen ve yaygın olarak kabul edilen yöntemlerdir (Zhao ve ark., 2018).



Şekil 3.8. Üç farklı yol ile sentezlenen çalışmaların karşılaştırılması

Nanopartikül sentezi için aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşım sentezi yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu yöntemler ayrıca çalışma, reaksiyon koşulu ve kabul edilen protokollere bağlı olarak çeşitli alt sınıflara ayrılmaktadır (Bhateria, 2019).

"Yukarıdan aşağıya" yaklaşımı temelde, dökme malzeme ile ilgilenmektedir. Daha küçük birimlere ayrılan daha büyük molekülden başlayarak daha sonra bu birimler uygun NP'lere dönüştürmektedir (Khan ve ark., 2019). Ancak daha önceleri, dökme malzemeleri fiziksel ve kimyasal araçlarla nanosize hale getirebilmek için yaygın olarak kullanılan bu yaklaşım büyük miktarda malzeme ve enerji gerektirdiğinden pek tercih edilmemektedir. Bu yönteme örnek olarak püskürtme, termal bozunma, mekanik öğütme, lazerle ablasyon, dağlama ve litografi teknikleri verilebilir (Abou el-nour ve ark., 2010).

Bir çalışmada, kontrol boyutuna sahip kolloidal karbon küresel parçacıkları sentezlemek için basit bir yukarıdan aşağıya yol kullanılmıştır. Parçacık boyutu ile yukarıdan aşağıya yıkıcı yaklaşımla doğal demir oksit (Fe_2O_3) cevherinden küresel manyetit NP sentezinin, organik oleik asit varlığında 20-50 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Priyadarshana ve ark., 2015). Bir dizi geçiş metal-dikhalgenjen

nano dotu (TMD-ND), dökme kristallerinden öğütme ve sonikasyon yukarıdan aşağı yaklaşım kombinasyonu ile birlikte yüksek verim ve sistematik olarak sentezlenmiştir. 10 nm'den küçük boyutlara sahip olarak hazırlanan tüm TMD-ND'lerin dar boyut dağılımına bağlı olarak mükemmel bir dağılım gösterdiği ortaya çıkmıştır (Zhang ve ark., 2015). Co_3O_4 (kobalt oksit) NP'ler yukarıdan aşağıya lazer parçalanması yolu ile sentezlenmiştir. Şiddetli lazer ışınlaması, aynı anda adsorpsiyon enerjisini ve elektrik iletimini artıran bol oksijen boşluğu olan ince ve temiz nanopartiküller üretmektedir. Co_3O_4 NP 'nün ortalama büyüklüğünün 5.8 ± 1.1 nm aralığında olduğu belirlenmiştir (Zhou ve ark., 2016).

"Aşağıdan yukarıya" yaklaşımı ise, tercihen katalizörlerin (indirgeyici madde ve enzim) özellikleri, reaksiyon ortamı ve koşulları (stabilizatörler ve sıcaklık) ile kısıtlanan nano boyutlu yapıların ürettiği homojen bir sistemi içermektedir. NP'ler nispeten daha basit yapıdaki maddelerden oluştuğu için bu yaklaşım tersine uygulanmaktadır. Örnek olarak sedimantasyon ve indirgeme teknikleri verilebilir (Khan ve ark., 2019). Son yıllarda aşağıdan yukarıya yaklaşım daha popüler hale gelmiştir. Diğer yönteme göre alternatif olarak, aşağıdan yukarıya yaklaşım doğru rota, ideal kafese (kusur yapısı) karşılık gelmeyen kristalli alanlardan küçük parçacıkların oluşumu ile sonuçlamaktadır. Bu yapıları açıklamak zordur ve tipik "kinetik" ürünlerdir, yani ideal bir kristal büyümesi için yeterli zamanı olmayan ürünlerdir (Linthorst, 2010). Bu yaklaşımdaki nanopartiküller, nanometre ölçeğinde atom ve molekül gruplarından oluşmaktadır. Yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle dökme muadillere göre daha avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle, çeşitli sektörlerdeki uygulamaları, sağlık ve çevrenin mevcut durumunu iyileştirmek için önemli bir rol oynamaktadır (Khan ve ark., 2019).

3.2. Yöntem

3.2.1. Manyetik demir oksit nanopartikül sentez yöntemleri

Son zamanlarda, yeni özellik ve işlevsellik ile demir oksit bazlı nano malzemelerin kullanımı, küçük boyutları, yüksek yüzey alanı ve manyetik özelliği nedeniyle incelenmiş ve çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. Sonrasında şekil

kontrollü, stabil, biyouyumlu ve monodispers demir oksit NP'leri üretmek için etkili sentez yaklaşımları geliştirilmektedir (Bhateria, 2019). Literatürde bildirilen başlıca sentez yöntemleri; birlikte çökeltme, termal bozunma, hidrotermal ve solvo-termal sentez, mikroemülsiyon, sol-jel ve sonokimyasal sentetiktir. Kimyasal birlikte çökeltme yöntemi, nanopartiküllerin sentezi için yaygın olarak uygulanabilir bir yöntemdir (Dave ve Chopda, 2014).

3.2.1.1. Birlikte çökeltme

Birlikte çökeltme yöntemi, Fe_3O_4 ya da γ-Fe_2O_3 manyetik nanopartikül sentezlemek için zahmetsiz ve en yetkin kimyasal yoldur. Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının oda sıcaklığı veya yükseltilmiş sıcaklıklarda bazik çözeltilerle 1:2 mol oranında stokiyometrik karışımı sayesinde çöktürülmesi işlemidir (Wu ve ark., 2008). Bu süreç manyetik nanopartikülleri Fe_3O_4 nanopartikülün çökelmesinde pH değerinin 8-14 olması beklenmektedir. Nanoparçacık sentezi için reaksiyon kinetiği aşağıdaki gibidir (Thakur ve ark., 2015).

$$Fe^{+2} + 2Fe^{+3} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (3.6)$$

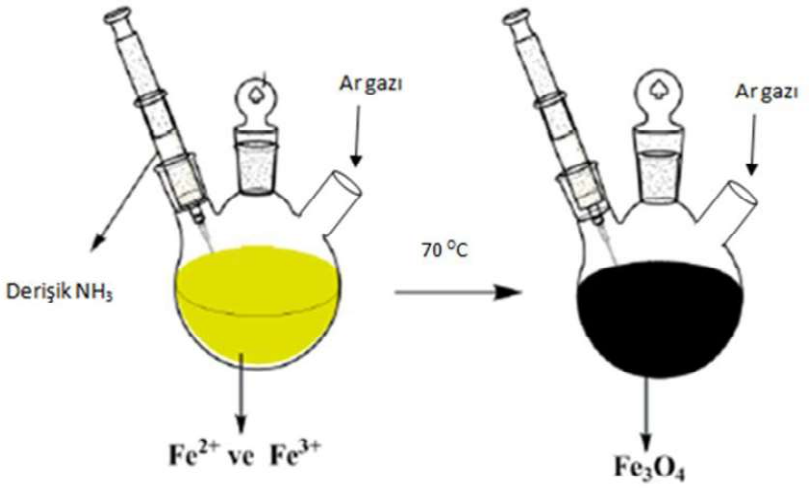
Nanopartiküllerin boyutu ve şekli, kullanılan tuzun türüne (klorürler, sülfatlar, nitratlar, perkloratlar, vb.), Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları oranı, reaksiyon sıcaklığı, pH değeri, ortamın iyonik mukavemeti ve diğer reaksiyon parametreleri (örneğin karıştırma oranı, bazik çözeltinin düşme hızı) bağlıdır. Bu yöntemde reaksiyon şartları değiştirilerek istenilen özellik elde edilebilir (Bhateria, 2019).

Bu yöntem demir oksit nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyebilir. Fe_3O_4 nanopartiküller çevre şartları altında çok kararlı yapıda değildir Hava yolu kolayca okside olarak maghemite (γ-Fe_2O_3) dönüşür veya asidik bir ortamda çözündürülür.

$$Fe_3O_4 + 2H^+ \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 + Fe^{+2} + H_2O \quad (3.7)$$

Bu yükseltgenmeyi önlemek amacıyla sentez anaerobik (oksijensiz) şartlar altında gerçekleştirilmektedir. Bu noktaya dayanarak γ-Fe_2O_3 nanopartiküller, Fe_3O_4 nanopartiküllerin oksidasyonu ile hazırlanabilmektedir. γ-Fe_2O_3 nanopartiküller

alkali yada asidik ortamda kendi kimyasal stabilitesi sebebiyle, oksidasyon bu partikül maddeler için çok önemli bir faktör değildir (Thakur ve ark., 2015; Ali ve ark., 2017). Birlikte çökeltme yöntemi şeması Şekil 3.9'da gösterilmiştir (Gündoğdu, 2016).



Şekil 3.9. Birlikte çökeltme yöntemi ile sentez

Birlikte çökeltme yönteminin en büyük avantajı büyük miktarda parçacık sentezlenebiliyor olmasıdır. Çökeltme yöntemi kullanılarak hazırlanan demir oksit nanopartiküllerin kristalliği oldukça düşüktür. Bu nedenle, kristallik derecesini arttırmak için ısıl işleme çok ihtiyaç vardır. Ayrıca, ürünlerin ölçeklendirilmesi, çökeltme yönteminin bir başka dezavantajıdır (El Ghandoor ve ark., 2012).

3.2.1.2. Termal bozunma

Termal bozunma yöntemi, organik çözücüler ve sürfaktanlar (oleik asit ve heksadesilamin) varlığında metalik asetilasetonatlar ve karboniller gibi organometalik öncüllerin termal ayrışması işlemidir (Kefeni ve ark., 2017). Bu yöntem manyetik Fe_3O_4 nanopartikülün hazırlanması için en kolay ve basit bir işlemdir. Küçük boyutlardaki, monodispers, süper paramanyetik nano parçacıklar termal bozunma yöntemiyle kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Özel, 2015).

Organik bir çözelti fazı ayrıştırma yolu, demir oksit NP'lerin sentezinde ve $Fe(cup)_3$'ün cup=N-nitrozofenilhidroksilamin), $Fe(acac)_3$ (acac=asetilasetonat) veya

Fe $(CO)_5$'in ayrıştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle oksidasyon ile, nispeten daha yüksek sıcaklık ve karmaşık bir işlem gerektiren yüksek kaliteli monodispers demir oksit NP'lere yol açabilir (Wu ve ark., 2008).

Fe_3O_4 NP'lerin boyutu ve şekli, sıcaklık, ısıtma hızı veya öncüllerin konsantrasyonu ayarlanarak kontrol edilebilir ve yüksek düzeyde monodispers, düzgün morfoloji ve dar dağılım partikül boyutu olan NP'ler elde etmek mümkündür. Ayrıca bu sentez tekniğiyle diğer manyetik nanoparçacıklar, $CoFe_2O_4$, Cr_2O_3, MnO, Co_3O_4 ve NiO da sentezlenebilmektedir (Dong ve ark., 2015).

3.2.1.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel sentez yöntemi, genellikle metal oksit nano yapılarının üretilmesi için uygun (ıslak) bir kimyasal yöntemdir. Bu işlem, nanometrik parçacıkların bir "sol" unu oluşturan çözeltideki öncünün hidroksilasyonunu ve yoğunlaşmasını içermektedir (Ramimoghadam ve ark., 2014). Proses, bir solun bir jele dönüştürülmesini içermekte olup, bu daha sonra genellikle nihai malzemeyi elde etmek için termal olarak işlenmektedir (Cargnello ve ark., 2014).

Çok ince parçacıklar, nano kalınlık filmleri ve nano gözenekli membranların tümü sol-jel işlemiyle sentezlenmektedir. İnorganik polimerizasyon ve yoğuşma, üç boyutlu (3D) ferrik oksit ıslak jel ağının oluşturulmasına yardımcı olur (Singh ve ark., 2019).

Reaksiyonlar oda koşullarında işlevsel olduğundan, kristalli bir Fe_3O_4 NP durumu elde etmek için uçucu yan ürünü uzaklaştırmak için daha fazla ısıl işlem gereklidir. Sol-jeldeki reaksiyon sıcaklığı 25-200 °C arasında değişmektedir. Böylece Fe_3O_4 NP'leri dar boyut dağılımı ve kontrollü şekil ile sentezlemek mümkündür (Kefeni ve ark., 2017).

Bir dizi kimyasal reaksiyon ve/veya ısıl işlemden sonra öncüler, bir bağlar ağı oluşturmak için reaksiyona girerek sürekli bir sıvı fazda katı bir metal-oksijen bağları iskeletine yol açar. Bu noktada yapıya jel denir (Owens ve ark., 2016). Jelin karakteristikleri tamamen sol preparasyon sırasında oluşan yapıya bağlıdır ve sıcaklık, reaktan konsantrasyonu, pH, tuzun doğası, çözücü ve karıştırma gibi

faktörler de jelin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Qiao ve Swihart, 2017). Bu işlem sıvı fazda meydana geldiği için hidroliz ve yoğuşma reaksiyonları genellikle çok hızlı gerçekleşmektedir (Cargnello ve ark., 2014).

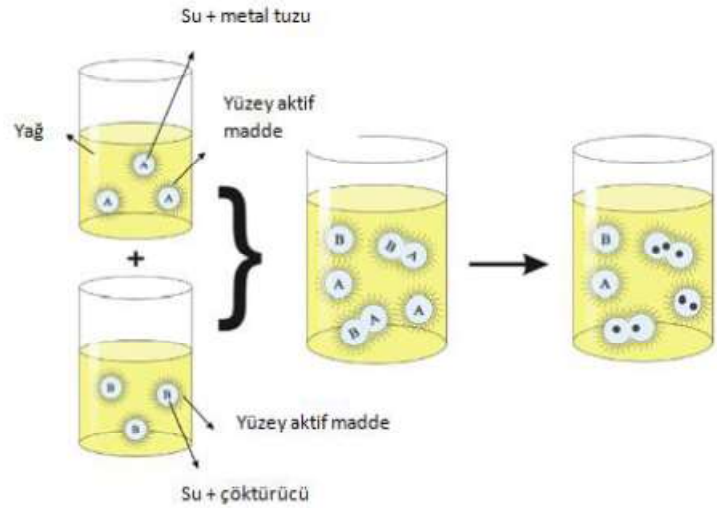
Sol-jel ince film işlem, düşük sıcaklıkta işleme, zahmetsizlik ve doğru mikroyapısal ve kimyasal kontrol gibi çeşitli avantajlar sağlar Tüm yöntemler arasında, operasyonel sadeliği nedeniyle solgel sentezi çok avantajlıdır. Bu avantajlar, sol-jel yöntemini çok çekici kılmakta olup tercih edilen sentez yöntemlerinden biridir (Fantechi ve ark., 2015).

3.2.1.4. Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyon yöntemi yağ, su ve yüzey aktif madde üç fazdan oluşmaktadır. Mikroemülsiyon sentez yöntemi, yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilen nispeten birbirine karışmayan iki sıvının (yağ–su) termodinamik olarak kararlı izotropik dispersiyonudur(Wu ve ark., 2008). Yüzey aktif madde iki faz arasında tek bir tabaka oluşturabilir. Mikroemülsiyon yöntrmi, normal su içinde yağ içerir ve yağ içinde su fazlarını tersine çevirir. Sürfaktan ve dağınık fazın çeşitli konsantrasyonları, 1-100 arası boyutlarda damlacıkları değiştirebilmektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı sentezlenen parçacıkların boyut kontrolüdür. Ayrıca, bu teknik endüstriyel düzeyde Fe_3O_4 NP'lerin üretimi için uygulanabilir (Singh ve ark., 2019).

Sürfaktan kaplı su birikintisi, parçacıkların oluşumu için uygun ortamı yaratır ve parçacıkların büyümelerini sınırlandırmaktadır. Manyetik nano parçacıklar, su fazındaki Fe^{+2}/Fe^{+3} ve NaOH iyonlarının çöktürme reaksiyonu ile kolayca elde edilmektedir. Parçacıklar miseller içinde büyütülür ve çözücü (aseton, etil alkol) eklenerek çöktürülür (Ghaedi ve ark., 2015). Mikroemülsiyon damlalarının boyutu su surfaktan oranıyla belirlenebilmesine rağmen, nanoparçacıkların boyutu reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu ve sürfaktan filmin esnekliğinden etkilenmektedir. Bu yöntemle neredeyse monodispers nanoparçacıklar elde edilebilir (Wang ve ark., 2019).

Şekil ve boyut kontrollü Fe_3O_4 NP'leri sentezlemek için mikroemülsiyon ve ters misel yolu kullanılabilir. Özellikle, yağ içinde su (su/yağ) mikroemülsiyonları, sürfaktan moleküllerinin sürekli bir yağ fazında birleştirilmesi ile dağıtılan, sulu fazın iyi tanımlanmış nanodropletleri tarafından oluşturulmaktadır (Zeng ve ark., 2014). Mikroemülsiyon yöntemi şeması Şekil 3.10' da gösterilmiştir (Gündoğdu, 2016).



Şekil 3.10. Mikroemülsiyon yöntemi ile sentez

Mikroemülsiyon sentez yöntemi düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir (Foroughi ve ark., 2015). Endüstriyel alanda üretim seviyesinde yüksek miktarlarda manyetik NP üretimini arttırma olasılığı bulunmaktadır (Kefeni ve ark., 2017). Yüzey aktif cismi, ortak yüzey aktif cismi, yağ-su oranı ve reaksiyon koşullarının doğasını değiştirerek sentez çeşitliliği olasılığını sunmaktadır. Bu nedenle, üretilen parçacıkların boyutunun kontrol edilmesi, mikroemülsiyon yönteminin en önemli avantajlarından biridir (Zeng ve ark., 2014).

Bununla birlikte, elde edilen NP'lerin, düşük reaksiyon sıcaklıklarında yavaş çekirdeklenme oranı nedeniyle bazen daha az kristalli ve daha çok dağılmış olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır (Thanh Huyen ve ark., 2019). Termal bozunma ve birlikte çökeltme yöntemleri ile karşılaştırıldığı zaman elde edilen NP miktarı

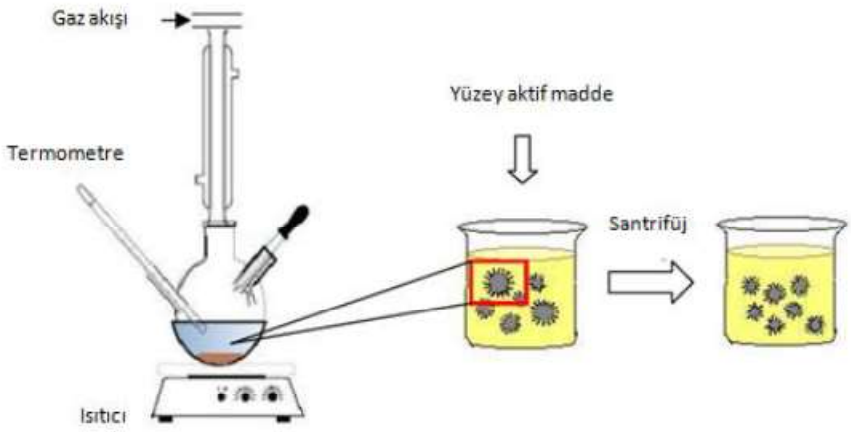
oldukça azdır. Bu sentez için de çok miktarda çözücüye gerek olduğundan çok kullanılan ve tercih edilen bir yöntem değildir (Özel, 2015).

3.2.1.5. Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, sulu çözeltilerdeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} değerlikteki çözünür tuzların 1:2 mol oranında karıştırılmasını içeren, yüksek basınç ve sıcaklıkta paslanmaz çelik otoklavlarda gerçekleştirilen yaygın bir tekniktir (Ghaedi ve ark., 2015).

Mikroemülsiyon ve termal ayrışma yöntemleri genellikle karmaşık bir sürece yol açar veya nispeten yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir (Ahmadi ve ark., 2012). Alternatif olarak hidrotermal sentez, yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltiden (genellikle 130 - 250 °C aralığında) yüksek buhar basıncında (genellikle 0.3- 4 MPa aralığında) teflon kapta basınca dayanıklı olacak şekilde çelik kapalı bir kapta maddenin kristalleşmesini sağlayan çeşitli ıslak kimyasal teknolojilerini içermektedir (Kolen'Ko ve ark., 2014).

Bu işlem sonrasında oluşan tanecikler diğer sentez işlemlerinden daha iyi kristal yapıya sahip olabilmektedir. Bu nedenle hidrotermal sentez yöntemi yüksek oranda kristalin demir oksit NP'leri elde etmeye eğilimli olduğu söylenebilir. Hidrotermal yöntemi şeması Şekil 3.11' de gösterilmiştir (Singh ve ark., 2019; Thanh Huyen ve ark., 2019).



Şekil 3.11. Hidrotermal yöntem ile sentez

Kontrollü boyut ve şekle sahip demir oksit NP'ler, bu parametreler ve manyetik özellikler arasındaki güçlü korelasyon nedeniyle teknolojik olarak önemlidir. Fe_3O_4 (manyetit) üretiminin en iyi bilinen teknikleri arasında gösterilmektedir (Qiao ve Swihart, 2017).

3.2.1.6. Solvo -termal yöntem

Solvo-termal yöntem, sulu veya susuz çözücüler, NP'leri boyut dağılımı, şekil ve kristal fazları üzerinde kesin kontrol ile sentezlemek için kullanılan tekniktir (Wu ve ark., 2015). Fe_3O_4 NP'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, çözücü, yüzey aktif madde ve reaktanlarda değişiklikler yapılabilmektedir (Wu ve ark., 2011).

Solvo termal işleminde, reaksiyon ortamı olarak su yerine organik bir çözücü kullanılır. Normal olarak, Fe_3O_4 NP'lü sentezlemek için kolay bir hidrotermal yöntem, otoklav içine 1:2:8 mol oranına sahip $FeCl_2$, $FeCl_3$ ve NaOH ve yüksek sıcaklıkta bir ısıl işlem eklenmesini içermektedir (Singh ve ark., 2017).

Solvo-termal sentez yöntemi, hem endüstriyel hem de biyomedikal alanlara uygulanabilmektedir (Tao ve ark., 2012). Fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip FNP'lerin sentezinin gerekli olduğu durumlarda yararlı olmaktadır. Reaksiyonu açısından sadeliğine ek olarak, solvo-termal yöntem kontrollü boyut ve şekle sahip FNP'lerin ölçeklenebilir üretimi için kullanılır (Ahmadi ve ark., 2012).

3.2.1.7. Sono-kimyasal yöntem

Sono-kimyasal yöntemde, diğer alternatif sentez yöntemlerine göre farklı özellikte yeni türdeki partiküllerin sentezi amaçlanmaktadır. Sono-kimyasal teknik nanosize manyetik ferrik oksit fotokatalistlerin hazırlanması için uygundur. Sonokimyasal sentez yöntemi ile hazırlanan parçacıklar, nanosize manyetik ferrik oksit fotokatalistlerinin saflığını kontrol etmede ana faktör olarak işlev görebilen kabarcıklar ile benzer bileşime sahiptir (Hangxun ve ark., 2013). Sono-kimyasal sentez diğer yöntemlere nazaran daha çevre dostudur, fazla kimyasal atık oluşturmamaktadır (Gündoğdu, 2016).

Sono-kimyasal yöntem kullanılarak demir oksit NP' lerin sentezi, özellikle Fe_3O_4 ve c-Fe_2O_3 NP' lerinin sentezi için yeterli ve uygulanabilir bir yöntem olarak bildirilmiştir(Shafi ve ark., 2002; Wu ve ark., 2008; Bang ve Suslick, 2010). Ultrasonik ışınlama sırasında, çözücü madde içinde kabarcıklar üretilir ve ultrasonun yaygın enerjisini etkili bir şekilde biriktirebilir. Böylece çökme üzerine balonun içeriğini ısıtmak için aşırı yüksek enerji açığa çıkmaktadır. Baloncuğun patlayıcı çökmesi, çöken balonun gaz fazında adyabatik sıkıştırma veya şok dalgası oluşumu yoluyla lokalize bir sıcak nokta oluşturmaktadır.Bu deneysel koşullar yaklaşık olarak 5000K ve 1800 atm basınçlar ve >1010 K/s kabarcıklar içinde etkili bir sıcaklık ve basınca sahip, geçici ve bölgesel bir sıcak nokta oluşturmaktadır (Bang ve Suslick, 2010).

Sono-kimyasal yöntem özellikle karıştırma homojenliği, kristal büyümesinin azaltılması ve partikül büyüklüğü dağılımı üzerinde kontrol açısından önemlidir, fakat kontrol edilebilir şekiller ve dağılma ile demir oksit NP'lerin sentezi için daha az önemlidir. Partikül büyüklüğünün reaksiyon sıcaklığına ve ultrason dalgasının yoğunluğuna bağımlılığı, αFe_2O_3 gibi endüstriyel olarak önemli ferrit olmayan NP'lerin sentezi sırasında da gözlenmiştir (Hassanjani-Roshan ve ark., 2011).

Demir oksit NP'lerin boyut ve morfoloji kontrolü açısından, termal bozunma ve hidrotermal sentez en uygun yöntem gibi görünmektedir. Suda çözünür ve biyo-uyumlu demir oksit NP'leri eldesi için yaygın olarak birlikte çökeltme yöntemi kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem, partikül şeklinin düşük kontrolünü, boyutların geniş dağılımlarını ve partiküllerin toplanmasını sunar. Zaman uyumlu bir alternatif olarak, sono-kimyasal yol, alışılmadık derecede manyetik özelliklere sahip demir oksit NP'leri sentezlemek için de kullanılabilir. Ayrıca, çevre koruma amacıyla bazı yeşil kimyasal sentez yollarının ve biyolojik sentez yollarının bildirildiği de dikkat çekicidir (Singh ve ark., 2019; Khalaj ve ark., 2020).

Yukarıda belirtilen özellikle de sık kullanılan sentez yöntemleri, sırasıyla demir oksit NP'lerin hazırlanmasında çeşitli avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Bu sentez yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 3.5 ’de gösterilmiştir (Özel, 2015).

Çizelge 3.5. Sentez yöntemlerinin karşılaştırılması

Sentez Metodu	Birlikte Çökelme	Termal Bozunma	Mikroemülsiyon	Hidrotermal
Sentez	Çok basit, uygun şartlar	Komplike, inert	Komplike, inert	Basit, yüksek basınç
Reaksiyon Sıcaklığı [^{0}C]	20-90	100-320	20-50	220
Reaksiyon Süresi	dakika	Saat, gün	saat	saat
Çözücü	Su	Organik bileşikler	Organik bileşik	Su-Etanol
Yüzey Kaplayıcı Ajanlar	Gerekli sentez sürecinde veya sonrasında	Gerekli, sentez sırasında	Gerekli, sentez sırasında	Gerekli, sentez sırasında
Boyut Dağılımı	Nispeten dar	Çok dar	Nispeten dar	Çok dar
Şekil Kontrolü	Yüksek ölçeklenebilir	Yüksek ölçeklenebilir	Düşük	Orta
Verim	İyi değil	Çok iyi	İyi	Çok iyi

3.2.2. Birlikte çökeltme yöntemi ile Fe_3O_4 sentezi

Deneysel olarak, iyi tanımlanmış ebat, şekil ve malzeme özelliklerine sahip nanopartiküllerin sentezi büyük önem taşımaktadır. Fe_3O_4, birlikte çökeltme sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Çözelti hazırlanırken ultra saf su kullanılmıştır.

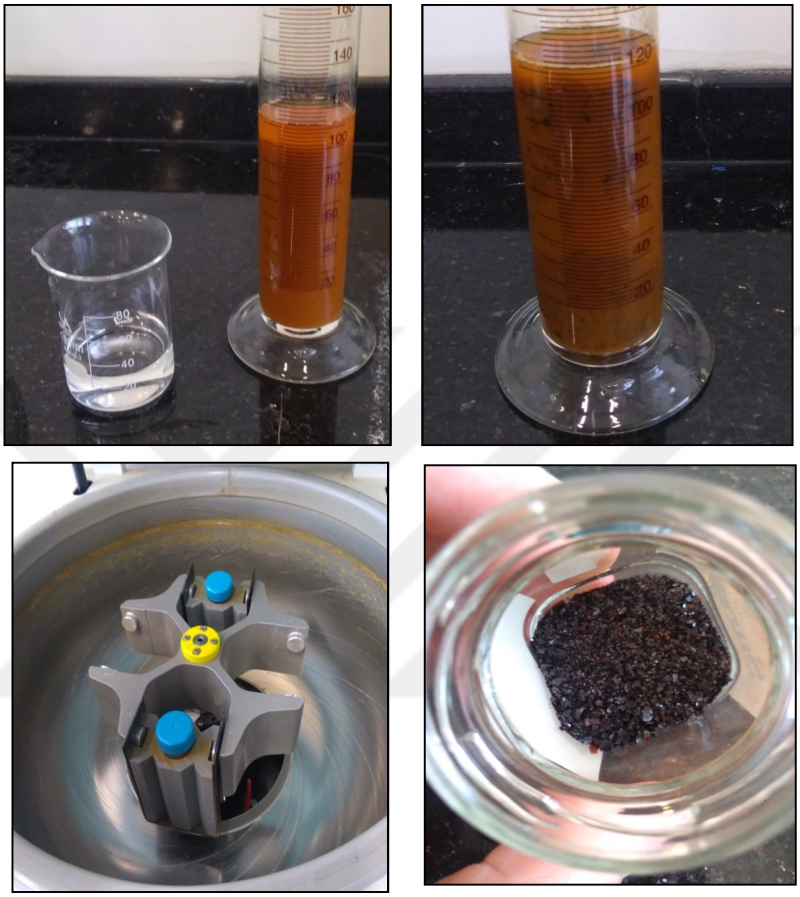
40 mL saf su içerisine,

- $FeCl_3.6H_2O$ (1,62g)
- $FeSO_4.7\ H_2O$ (1.39g)

eklenerek çözünene kadar (5-10dk) mekanik karıştırıcıya konulmuştur. Karıştırıcıdan çıkan çözeltiye 5 mL 1 N NaOH eklenerek, karıştırıcı sonrası siyah parçacıkların oluşumu gözlemlenmiştir. Ardından hazırlanan çözelti 70 °C sıcak su banyosunda 30 dk boyunca bekletilmiştir. Bu aşama bittikten sonra 5 mL 3 N NaOH eklenip tekrar çözünene kadar manyetik karıştırıcıya konmuştur.

Hazırlanan çözelti santifürüjlenmek üzere 45 mL'lik falkon deney türplerine doldurulmuştur. Falkon deney tüpleri santrifüj tüp kısmına yerleştirlerek 3000 rpm hızda 20 °C 'de 10 dk boyunca santrifüjlenmiştir. Çökeltme işlemi sonrası parçacıklar üst suyundan ayrılarak saf su yıkanmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır.

Yan ürünlerinden ayrılan parçacıklar son işlem olarak etüve konularak 106 °C ‘de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Her türlü olası sorunun önüne geçilmek için hazırlanan parçacıklar cam kavanoz içerisinde saklanmıştır(Demir, 2018). Sentezleme aşamaları Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Fe_3O_4 sentezleme aşamaları

3.2.3. Deneysel düzenek ve anaerobik çürütücülerin işletimi

Bu çalışmada kullanılan atık çamur, Şanlıurfa Biyolojik A.A.T’nin ikincil sedimantasyon tankından alınmış ve inokulum, tesisinin sindirim tankından toplanmıştır. Toplanan ham atık çamur bekletilmeden hemen kullanılmıştır.

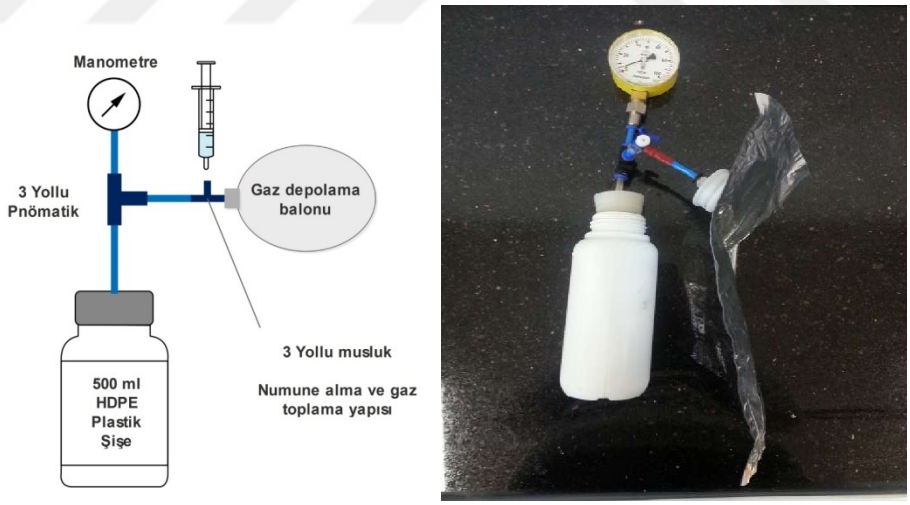
Tüm reaktörler kulanılmadan önce ön işlemlerden geçirilmiş, hiçbir sorun teşkil etmeyecek şekilde kullanıma hazır hale getirilmiştir. 500 mL çalışma hacmine sahip laboratuar ölçekli anaerobik reaöktörler kullanılmıştır. 5 tekrarlı 7 doz, 5 tekrarlı 1 doz olmak üzere toplamda 40 reaktör tasarlanmıştır. Her reaktör için 250

mL ham çamur, 70 mL aşı çamuru(anaerobik) eklenmiştir. Bu işlemlerden sonra Fe_3O_4 nanoparçacıkları da ilave edilerek fermante oluncaya kadar karıştırılmıştır. Reaktör için kullanılacak dozlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Reaktör için kullanılacak dozlar

Reaktör Serisi		**Fe_3O_4 Konsantrasyonu (g/L)**
	Reaktör sayısı	
Kontrol	5	0
25	5	0.025
50	5	0.05
100	5	0.1
150	5	0.15
200	5	0.2
250	5	0.25
300	5	0.3

Mikrobiyal hücreleri bozmak ve atık çamurun anaerobik sindirim etkinliğini arttırmak için atık çamur mezofilik koşullarda (30-40 °C) çamur çökmeyecek şekilde sürekli çalkalanmıştır. Bu aşama 22 gün sürmüştür. Çalışmada kullanılan örenk reaktör Şekil 3.13'de ve reaktör kurulumu 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan örnek reaktör şeması



Şekil 3.14. Reaktör kurulumu

Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmamız hava şartları, sürekli elektrik kesintisi, çamur çökelme sorunu ve çamur yaşı v.b gibi sebeplerden dolayı ilk deney seti kapsamında istenilen sonuçlar alınamadığından dozlar tekrardan belirlenerek ikinci tekrar olarak yapılmşıtır.

3.2.4. Biyogaz hacminin belirlenmesi

Yöntem olarak, Biyogaz üretimi için gerekli olan anaerobik şartlar, mezofilik sıcaklık ve katı madde oranı belirlenip reaktörler kurulmuştur. Kurulan tüm reaktörlerin hava sızdırmazlığı kotrol edilip, reaktörde oluşan biyogaz kontrol altında tutulmuştur. Her gün gaz çıkışları kontrol edilmiştir. 22 günlük bekleme süresi sonrası reaktörler açılıp biyogaz çıkışları hesaplanmıştır. Biyogaz çıkışları Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Biyogaz çıkışı

3.2.5. Kimyasal analizler

Anaerobik çürütülerde kullanılan geri devir çamuru ve anaerobik çamurun pH, sıcaklık ve iletkenliği Hanna Instruments pH 211 tezgah ölçekli pH metre ile ölçülmüştür. Çamur içerisindeki katı madde miktarını hesaplamak için çamurdan 20 mL alınarak krozelere koyulmuş ve 24 sa boyunca etüvde bekletilmiştir. Kalan katı kısım hesaplanmıştır. Ardından krozeler kül fırınında yakılarak organik madde içeriği de hesaplanmıştır. Ayrıca Kimyasal oksijen ihtiyacı için de gerekli analizler yapılmıştır. Toplam katı madde ve organik madde ile çözünmüş KOİ analizleri ise Standard Metotlar'a göre yapılmıştır (APHA, 2005).

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenmiş Fe_3O_4 ve Manyetik Özellikleri

Sentezlenen manyetik Fe_3O_4, Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fe_3O_4 nanoparçacıkları

XRD analizi sentezlenen nanoparçacıkların kristal yapısını ve büyüklüğünü bulmak için kullanılan bir tekniktir. Sentezden sonra elde edilen ürün üzerindeki ana oksidasyon analizinin sonuçları Çizelge 4.1' de gösterilmektedir (Demir, 2018). Bu sonuçlara göre, örnekte %93,73 Fe, %1,12 Si ve 0,42 ppm Mn bulunmaktadır. Çizelge 4.2' de verilen XRD analiz sonuçlarına göre, sentezlenen ürünün kimyasal formülünün Fe_3O_4 olduğu ve manyetik özelliğe sahip olduğu doğrulanmıştır (Demir, 2018).

Çizelge 4.1 Elemental Analiz

Element	**Si**	**Fe**	**Mn**
Unit	**%**	**%**	ppm
	1,12	93,72	0,4

Çizelge 4.2 XRD Analizi

%	Ref. Code	Score	Compound Name	Dislacement (°2 Th.)	Chemical Formula
100	01-075-1609	68	Magnetite Low	0.080	Fe_3O_4
Pos.(°2 Th.)		**Height(cts)**	**FWHM (°2 Th.)**	**d-spacing (A)**	**Rel. Int. (%)**
2.0528		35244.11	0.1368	43.00158	100.00
3.7111		5536.54	0.3192	23.78924	15.71
30.2430		451.64	0.5472	2.95285	1.28
35.6341		1310.98	0.3648	2.51749	3.72
43.2634		269.23	0.5472	2.02958	0.76
57.1854		263.30	0.5472	1.60955	0.75
62.8184		341.41	0.2736	1.47808	0.97

4.2. Anaerobik Çürütücüler İçin Kullanılan Çamurların Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan atık çamur, Şanlıurfa Biyolojik A.A.T'nin proses geridevir tankından alınmış ve kullanılan aşı çamuru ise anaerobik çürütücü çıkışından alınmıştır. Toplanan ham atık çamur bekletilmeden hemen kullanılmıştır. Geri devir çamurun ve anaerobik aşı çamurunun karakteristiği Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Geri Devir Çamuru ve Anaerobik Aşı Çamurun Özellikleri

Parametre	Geri devir çamuru (mg/L)	Anaerobik aşı çamur (mg/L)
pH	7.57	8.25
Sıcaklık	18.7	18.7
Toplam Katı Madde (mg/L)	10000	8000
Organik Madde (mg/L)	22000	16000
Çözünmüş KOİ (KOİç) mg/L)	1280	3585

4.3. Anaerobik Çürütme ve Fe_3O_4

Anaerobik çürütücü, Atıksu Arıtma Tesisi (A.A.T.)'de ki atıksu çamurunun hammaddesi ile çürütücüdeki toksik maddelere maruz kalma potansiyeline sahiptir. Organik ve inorganik olan kirleticiler, atıksu çamurunda A.A.T'deki yolu boyunca birikir ve daha sonra anaerobik çürütücülere taşınır. Bu kirleticiler, anaerobik çürütücünün sabit durumunu tehlikeye sokar. Bununla birlikte, stabilizasyon ve metan üretimini sürdürülebilir ve verimli bir şekilde elde etmek için sabit durumun anaerobik bir çürütücü içinde tutulması çok önemlidir (Sezgin, 2013).

Anaerobik çürütme, organik atıkları metan yan ürünü formunda yenilenebilir enerjiye dönüştürmek için en önemli tekniklerden biri olarak düşünülebilir, çünkü yakıt olarak işlem maliyetini düşürebilmektedir (Holm-Nielsen ve ark., 2009; Feng ve ark., 2014). Biyolojik dönüşümü yüksek olan anaerobik çürütme, canlı hayvan gübresiyle başa çıkmada köklü bir teknolojidir ve enerji harcamasından tasarruf etmek ve yenilenebilir enerji üretmek için elektrik üretimi, konut ısıtma vb. için kullanılabilir (Wang ve ark., 2012; Yin ve ark., 2014).

Anaerobik çürütmenin genel sonucu, biyobozunur organik maddenin metan, karbon dioksit, hidrojen sülfit, amonyak ve yeni bakteri biyokütlesine neredeyse tamamen dönüşmesidir (Kelleher ve ark., 2002; Roy ve ark., 2014). Anaerobik çürütme, bir mikroorganizma konsorsiyumu tarafından gerçekleştirilir ve pH, sıcaklık, C/N oranı vb. gibi çeşitli faktörlere bağlıdır; bu nispeten yavaş bir işlemdir. Proses stabilitesi eksikliği, düşük yükleme oranları, kötüleşmeden sonra yavaş iyileşme ve atık bileşimi için özel şartlar anaerobik çürütme ile ilişkili diğer sınırlamalardan bazılarıdır (Wang ve ark., 2012; Yin ve ark., 2014). Çürütücü içindeki sıcaklığın biyogaz üretim süreci üzerinde büyük etkisi vardır (El-Mashad ve ark., 2003).

Anaerobik çürütme, organik maddeleri metan ve karbondioksite dönüştüren bir dizi mikrobiyal işlemden oluşur ve biyobozunmasına rağmen psikofilik (<20 °C), mezofilik (25-40 °C) veya termofilik (50-65 °C) koşullar altında gerçekleşebilir. Mezofilik koşullar altında en yaygın olanıdır. Aynı zamanda aerobik arıtmadan daha

yüksek yükleme oranları ve daha fazla patojen yıkımı sağlar (Ravuri, 2013). Farklı çalışma koşulları altında çeşitli biyolojik ve kimyasal katkı maddelerini kullanarak mikrobiyal aktiviteyi uyararak biyogaz üretimini arttırmaya yönelik bazı girişimlerde bulunulmuştur. Biyogaz tesisinde katkı maddelerinin kullanılması performansını önemli ölçüde artırabilir. Bir katkı maddesinin uygunluğunun, substrat tipine kuvvetlice bağlı olması beklenir (Yadvika ve ark., 2004).

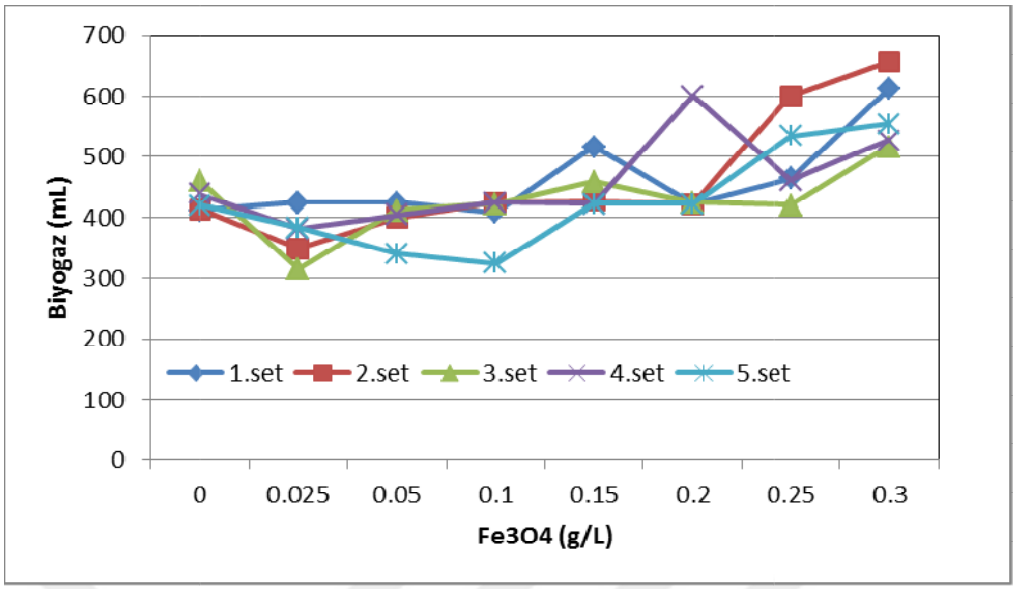
4.3.1. Fe_3O_4 nanopartiküllerinin anaerobik çürütme performansına etkileri

Yapılan çalışma sonucunda kurulan 5 set anaerobik çürütücüdeki biyogaz hacimleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda ilave edilen Fe_3O_4'ün etkisinin daha net anlaşılabilmesi için konsantrasyon artışına göre biyogaz değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Anaerobik çürütücüdeki biyogaz hacimleri ve Fe_3O_4 konsatrasyonu ile biyogaz değişiminden de anlaşıldığı üzere anaerobik çürütücüye eklenen Fe_3O_4 konsantrasyonu arttıkça biygaz hacmi de artmaktadır.

Fe_3O_4 konsantrasynun en yüksek olduğu 0.3 g/L için 5 sette de en yüksek biyogaz hacimleri gözlenmiştir. Fe_3O_4 kullanılmayan konrol reaktörler olarak hizmet eden reaktörlerde (Fe_3O_4=0) ile kıyaslanacak olursa ortalama değerleri dikkate alınarak Fe_3O_4 ilave edilemeyen reaktörlerin ortalama biyogaz hacmi 428.8 mL iken, 0.3 g/L Fe_3O_4 ilave edildikten sonra biyogazın ortalama hacmi 572.8 mL'ye yükselmiştir.

Çizelge 4.4 Anaerobik çürütülerdeki biyogaz hacimleri

Fe_3O_4 konsantrasyonu (g/L)	**Biyogaz (mL)**					
	1.set	**2.set**	**3.set**	**4.set**	**5.set**	**Ortalama**
0	412	414	460	438	420	428.8
0.025	424	350	316	382	384	371.2
0.05	424	400	412	404	342	396.4
0.1	408	424	422	424	326	400.8
0.15	516	428	458	422	422	449.2
0.2	422	422	424	600	422	458
0.25	464	600	420	460	534	495.6
0.3	612	656	516	526	554	572.8



Şekil 4.2 Fe_3O_4 konsatrasyonu ile biyogaz değişimi

Nanopartiküllerin, anaerobik çürütücüye olan etkileri ve özellikle daha yüksek konsantrasyonlar üzerindeki yayınlanmış araştırmaların sayısı sınırlıdır ve çoğu, anaerobik çürütücü hidrolik alıkonma süreleri (HRT'ler) dikkate alınarak daha uzun süreli değerlendirmeler içermemektedir.

Uzun süreli ve daha yüksek konsantrasyonların bir araya getirilmesiyle ilgili literatürdeki modelleme ile birlikte araştırma eksikliği göz önüne alındığında, farklı nanopartiküllerin anaerobik çürütücüye olası etkilerini biyokimyasal enerji üretimi ve atık yönetimi süreci olarak algılamak önemlidir (Ünşar, 2018).

Demir nanoparçacıkları, mikroorganizma için en fazla artan talebe sahip ve besin kaynağı olan nanopartiküllerden biri olarak bilinir. Demir metal, Ag ve Cu'dan daha fazla reaktivite gücüne sahiptir (Zhang ve ark., 2011a).

Araştırmacılar, nanopartiküllerin de anaerobik çürüme sürecinde besin olarak etkileyici bir rol oynadığını gözlemlemişlerdir. Fe_3O_4, NiO, CuO, ZnO, vb. kesikli reaktörlerde metanojenik aktivitelerin kayda değer şekilde artmasını sağlamıştır.

Methanobacterium thermo-autotrophicum gibi çeşitli metanojenlerin; Methanosarcina barkeri; Meth-anocorpusculum parvum ve Metanoco-ccoides metilutens; Methanococcus vanielli ve Methanococcus, Fe, Ni, Co, Se ve molibden (Mo) besin olarak gerekli görmüştür (Noonari ve ark., 2019).

Fe_3O_4 nanopartikülleri, atıksu arıtımında sıklıkla kullanılır. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının sulu çözeltilerden kadmiyum iyonu gidermek için birlikte çökeltilerek metal bağlanması için uygun fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Gupta ve Nayak, 2012). Fe_3O_4 nanoparçacıkları da boyaların hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Ghaedi ve ark., 2015). Bununla birlikte, Fe_3O_4 nanoparçacıkları mıknatıs tozundan daha pahalıdır. Manyetik bir malzeme olarak bilinen Fe_3O_4, manyetik alan üretebilir ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'e iyonize edilebilir. Harici bir manyetik alanın yardımıyla, katı-sıvı ayrılma probleminin aşılmasında daha başarılı olmuştur (Gupta ve Nayak, 2012). Dahası, atıksu arıtımına Fe_3O_4 eklenmesi, aktif çamurdaki demir bileşiklerini mıknatıslayabilir ve çamur çökeltme verimliliği, manyetik kuvvetler birbirleriyle birleştirilerek arttırılmıştır (Ozaki ve ark., 1991; Hattori ve ark., 2001).

Fe^{+2} 'in aktif çamurun düşük konsantrasyonlarda (2mg/L) mikrobik bağlanmasına faydalı olduğu, ancak bağlanma seviyesinin yüksek konsantrasyonlarda (metal ilavesi olmadan) kontrol seviyesine düştüğü bildirilmiştir (Hao ve ark., 2016; Ren ve ark., 2018).

Farklı araştırmacılar, anaerobik çürütmedeki üstün manyetik nanopartikül formunun Fe_3O_4 olduğunu bildirmişlerdir. Fe_3O_4'ün nanoparçacıkları, anaerobik çürütücülerdeki mikrobiyal aktiviteler için Fe_2O_3, NiO, CuO ve Ag'den daha temel besinler olarak gösterilir (Yang ve ark., 2013).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Anaerobik çürütücü, atıksu çamurunu stabilize etmek ve yenilenebilir enerji üretmek için kullanılan işlemlerden biridir. Nanopartiküllere anaerobik çürütücülere eklenmesi son yıllarda metan üretimi ve proses stabilitesi için büyük ilgi görmektedir.

Nanopartiküllerin ayrıca anaerobik çürütücü hidrolizini hızlandırdığı, metan verimini arttırdığı ve stabilize edilmiş çamur ürettiği belirlenmiştir. Fe_3O_4 nanopartiküller, mikroorganizma için en fazla büyüyen talep ve besin kaynağı olan nanopartiküllerden biri olarak bilinmektedir. Uygun şekilde kullanıldığında Fe_3O_4 nanopartikülleri, biyogaz verimini iyileştirmekle kalmamakta, aynı zamanda anaerobik çürütücü işlemi sırasında metallerin mobilizasyonunu düzenlemekte ve kontrol etmektedir. Anaerobik çürütücüde hidrolik alıkonma süresi yüksek seviyelere ulaştığında, kararlı durumunun bozabileceğini söylenebilir. Yapılan bu çalışma sonucunda, Fe_3O_4 konsantrasyonu artması ile biyogaz artışı görülmüş ve Fe_3O_4 kullanılmayan kontrol düzeneklerindeki ortalama biyoaz hacmi 428.9 mL iken 0.3 g/L Fe_3O_4 ilavesinde ise ortalama olarak 572.8 mL biyogaz elde edilmiştir

Sonuç olarak, tüm araştırmalar ışığında, atık su arıtımı ve diğer alanlarda dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda manyetik demir oksidin kullanımına son zamanlarda daha fazla ilgi duyulduğu ve demir oksitin anaerobik çürütücüde biyogaz ve metan üretimini olumlu etkilediği sonucuna varılabilmektedir.

KAYNAKLAR

ABDELSALAM, E., SAMER, Y. A., ATTİA, M. A. ABDEL-HADE, H. E., and BADR, Y., 2016. Comparison of Nanoparticles Effects on Biogas and Methane Production From Anaerobic Digestion of Cattle Dung Slurry. Renewable Energy, 87: 592–98.

ABDELSALAM, E., SAMER, Y. A., ATTİA, M., ABDEL-HADE, H. E., and BADR, Y., 2017. Influence of Zero Valent Iron Nanoparticles and Magnetic İron Oxide Nanoparticles on Biogas and Methane Production From Anaerobic Digestion of Manure.Energy, 120: 842–53.

ABOU EL-NOUR, K.M., EFTAİHA, A., AL-WARTHAN, A., and REDA, A., AMMAR, A., 2010. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry, 3(3):135–40.

AGHAYEV, E., 2019. Investıgatıon of Pretreatment Methods to Improve Bıogas Yıeld of Agrıcultural Wastes. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 186s.

AHMADİ-PİRLOU, M., EBRAHİMİ-NİK, M., and KHOJASTEHPOUR, M., 2017. International Biodeterioration & Biodegradation Mesophilic Co-Digestion of Municipal Solid Waste and Sewage Sludge : Effect of Mixing Ratio , Total Solids and Alkaline Pretreatment. International Biodeterioration & Biodegradation, 125: 97–104.

AHMADİ, S., CHİN H. C., ZAKARİŞA, S., SAEEDFAR, K., 2012. Synthesis of Fe_3O_4 Nanocrystals Using Hydrothermal Approach. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (24): 414-750.

AJAY, C. M., MOHAN, M., DİNESHA, P. , ROSEN, M. A., 2020. Review Of Impact Of Nanoparticle Additives On Anaerobic Digestion and Methane Generation. Fuel, 277: 118-234.

AKKİNDELE, A. A., and SARTAJ,M., 2018. The Toxicity Effects Of Ammonia On Anaerobic Digestion Of Organic Fraction of Municipal Solid Waste. Waste Management, 71: 75-766.

ASİM, A., MAHAR, R. B., SOOMRO, R. A., and SHERAZİ, S. T. H., 2017. Fe_3O_4 Nanoparticles Facilitated Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste for Enhancement of Methane Production. Energy Sources, 39 (16):1815-1822.

AMER, S., GUL, I. H., and Mujahid, M., 2015. Ultra Low Permittivity/Loss $CoFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$-RGO Nanohybrids by Novel 1-Hexanol Assisted Solvothermal Process. Journal of Alloys and Compounds, 642: 78–82.

ANDREDE, I., MELO, L. D., NUNES A., MELQUIADES, S., RENATA, L., et al. 2019. A New Approach Using an Open-Source Low Cost System for Monitoring and Controlling Biogas Production from Dairy Wastewater. Journal of Cleaner Production, 241: 118–284.

ANGELİDAKİ, I., KARAKASHEV, D., BATSTONE, D.J., C.M. PLUGGE, and STAMS. J. M., 2011. Biomethanation and Its Potential. Methods in Enzymology, 494: 327-351.

ANNİE M. J., NAVANEET, B., and MOHAN, S.V., 2015. Bio-Electrocatalytic Reduction of CO_2: Enrichment of Homoacetogens and pH Optimization

Towards Enhancement of Carboxylic Acids Biosynthesis. Journal of CO_2 Utilization, 10: 78–87.
APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Am. Public Heal. Assoc. Am. Water Work. Assoc. Environ. Fed, 21s.
ARSOVA, L., 2010. Anaerobic Digestion of Food Waste : Current Status , Problems and an Alternative Product. M.S. Degree Thesis Earth Resources Engineering, Columbia University, 10:1–67.
BABİNCOVA, MELANİA, and BABİNEC, 2009. Magnetic Drug Delivery and Targeting : Principles and Applications." Research Gate, November: 24-350.
BAEK, G., KİM, J. and LEE, C., 2019. A Review of the Effects of Iron Compounds on Methanogenesis in Anaerobic Environments. Renewable and Sustainable Energy Review, 113:109-282.
BANG, H. J., and SUSLİCK, K.S., 2010. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials.Advanced Materials, 22 (10): 1039–59.
BARRENA, R., CASALS, E., COLON, J., FONT, X., and PUNTES,V., 2009. Evaluation of The Ecotoxicity of Model Nanoparticles. Chemosphere,75(7): 850-857.
BAYHAN, C., 2018. Evsel Arıtma Çamur Fraksiyonlarında Yağ-Gres ve Lipid Maddelerinin Anaerobik Stabilizasyonda Giderim Potansiyeli ve Susuzlaşmaya Etkisinin Araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya ,160s.
BAYRAK, A., 2012. Manyetik Nano Parçacıkların (Mnp) Kontrollü Sentezi ve Yüzey Modifikasyonu. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 101s.
BHATERİA, R., 2019. A Review on Nanotechnological Application of Magnetic İron Oxides For Heavy Metal Removal. Journal of Water Process Engineering, 31: 100-845.
BRAR, S. K., TYAGİ, R. D., and SURAMPALLİ, R. Y., 2010. Engineered Nanoparticles ın Wastewater and Wastewater Sludge -Evidence and Impacts. Waste Management, 30(3):504–20.
BRENNAN, L., and OWENDE, P., 2010. Biofuels from Microalgae-A Review of Technologies for Production, Processing, and Extractions of Biofuels and Co-Products. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14(2): 557-577.
CAMPOS, J. L., OTERO, L., FRANCO, A., 2009. Ozonation Strategies to Reduce Sludge Production of a Seafood Industry WWTP. Bioresource Technology, 100 (3): 106-973.
CARGNELLA, M., GORDON, T. R. and MURRAY, C. B., 2014. Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. Chemical Reviews, 114 (19): 931-945.
CASALS, E., BARRANE, R., GARCİA, A. et al., 2014. Programmed Iron Oxide Nanoparticles Disintegration in Anaerobic Digesters Boosts Biogas Production. Small , 10(14): 2801-2808.
ÇELİK, S. E., İPEKÇİ, Y., ÇELİKASLAN, Ö., GÜRELİ, F. and SARAÇ, H., 2016. Feasibility Report on CO_2 Separation from Biogas in Post – Combustion Processes. 5th International Conference on Biological, Chemical and Environmental Sciences, 24-25, 2016 London (UK), 19s.
CHATTERJE, B., MAZUMDER, D., 2019. Role of Stage-Separation in the Ubiquitous Development of Anaerobic Digestion of Organic Fraction of

Municipal Solid Waste :A Critical Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 104: 439–69.

CHEN, Y., REN, X., GAO, M., ZHAO, Y., GUO, L., SHAO, M. and SHE, Z., 2018. The Influence of Fe^{2+}, Fe^{3+} and Magnet Powder (Fe_3O_4) on Aerobic Granulation and Their Mechanisms. Ecotoxicology and Environmental Safety, 164:1–11.

CHEN, Z., XU, W., ZHANG, Z., GENG, Z., TAO, T., YANG, R., LIU, R. and WANG, Z., 2014. Template-Free Synthesis and Magnetic Properties of Hollow Cu/Fe_3O_4 Heterodimer Sub-Microcactus. CrystEngComm, 16(15): 3228-3233.

DAREZERESHKİ, E., BAKHTİARİ, F., ALİZADEH, M., VAKYLABAD, A. B. and RANJBAR, M., 2012. Direct Thermal Decomposition Synthesis and Characterization of Hematite (α-Fe_2O_3) Nanoparticles. Materials Science in Semiconductor Processing, 15(1): 91-97.

DAVE, P. N., and CHOPDA, L. V., 2014. Application of Iron Oxide Nanomaterials For The Removal Of Heavy Metals. Journal of Nanotechnology, 1–14.

DEHGHAN, S., KAKAVANDİ, B. and KALANTARY, R. R., 2018. Heterogeneous Sonocatalytic Degradation of Amoxicillin Using ZnO@Fe_3O_4 Magnetic Nanocomposite: Influential Factors, Reusability and Mechanisms. Journal of Molecular Liquids, 264: 98–109.

DEMİR, Ö., 2018. Synthesis of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles and Its ApplicationIn Catalytic Degradation Of Sulfamethoxazole In Water. J.Chem.Soc.Pak.,40 (01): 111–22.

DEMİREL, B., and SCHERER, P., 2011. Trace Element Requirements of Agricultural Biogas Digesters during Biological Conversion of Renewable Biomass to Methane. Biomassand Bioenergy, 35(3):992-998.

DEWİL, R., APPELS, L., BAEYENS, J., and DEGRE, J., 2008. Principles and Potential of the Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge. Progress in Energy and Combustion Science, 34 (6): 755–81.

DOMBAYCI HANCIOĞLU, İ., 2017. Yüksek Konsantrasyonda Yağ Içeren Endüstriyel Arıtma Çamurlarının Fenton Prosesi Ile Ön Arıtımı. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,Denizli, 62s.

DONG, H., DU, S. R., ZHENG, X. R., LYU, G. M., SUN, L. D., Lİ, L. D., ZHANG, P. Z., ZHANG, R., and YAN, H., 2015. Lanthanide Nanoparticles: From Design Toward Bioimaging And Therapy. Chemical Reviews 115 (19): 1072-5815.

EDUOK, S., FERGUSON, R., JEFFERSON, B.,VİLLA, R. and COULON, F., 2017. Aged-Engineered Nanoparticles Effect On Sludge Anaerobic Digestion Performance And Associated Microbial Communities. Science of the Total Environment, 609: 232–41.

EL-MASHAD, H. M., WİLKO K. P., LOON, V., ZEEMAN, G. and LETTİNGA, G., 2003. Reuse Potential Of Agricultural Wastes In Semi-Arid Regions: Egypt As A Case Study. Reviews In Environmental Science And Biotechnology 2 (1): 53–66.

FAIVRE, D. and BENNET, M., 2016. Magnetic Nanoparticles Line Up. Materials Science, 535: 235–236.

FANTECHİ, E., INNOCENTİ, C., ALBİNO, M., LOTTİNİ, E. and SANGREGORİO, C., 2015. Influence Of Cobalt Doping On The Hyperthermic Efficiency Of Magnetite Nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 380: 365–71.

FENG, Y., ZHANG, Y. and QUAN, Y., 2015. Zero-Valent Iron Enhanced Methanogenic Activity in Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge after Heat and Alkali Pretreatment. Waste Management, 38 (1): 297–302.

FENG, Y., ZHANG, Y., QUAN, X. and CHEN, S., 2014. Enhanced Anaerobic Digestion Of Waste Activated Sludge Digestion By The Addition Of Zero Valent Iron. Water Research, 52: 242–50.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J., PÉREZ, M. and ROMERO, L. I., 2013. Comparison Of Mesophilic And Thermophilic Dry Anaerobic Digestion of OFMSW : Kinetic Analysis. Chemical Engineering Journal, 232: 59–64.

FOROUGHİ, F., HASSANZADEH-TABRİZİ, S. A., AMİGHİAN, J. and SAFFAR-TELURİ, A., 2015. A Designed Magnetic $CoFe_2O_4$-Hydroxyapatite Core-Shell Nanocomposite for Zn(II) Removal with High Efficiency. Ceramics International, 41 (5): 450-684.

FOTUKİAN, S. M., BARATİ, A., SOLEYMANİ, M. and ALİZADEH, A. M., 2020. Solvothermal Synthesis of $CuFe_2O_4$ and Fe_3O_4 Nanoparticles with High Heating Efficiency For Magnetic Hyperthermia Application. Journal of Alloys and Compounds, 816: 152-548.

FRANKE-WHİTTLE, I. H., WALTER, A., EBNER, C. and INSAM, H., 2014. "Investigation ın to the Effect of High Concentrations of Volatile Fatty Acids In Anaerobic Digestion On Methanogenic Communities.Waste Management, 34 (11): 208–890.

GARCİA-AGUİRRE, J., ESTEBAN-GUTİÉRREZ, M., IRİZAR, I., GONZÁLEZ-MTNEZ, J. and AYMERİCH, E., 2019. Continuous Acidogenic Fermentation: Narrowing The Gap Between Laboratory Testing And Industrial Application. Bioresource Technology, 282:407–16.

GATOO, M. A., NASEEM, S., ARFAT, M. Y., DAR, A. M., QASİM, K. and ZUBAİR, S., 2014. Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication In Associated Toxic Manifestations. BioMed Research International, 14:420-498.

GEHRKE, I., and SOMBORN-SCHULZ, A., 2015. Innovations In Nanotechnology For Water Treatment. Nanotechnology, Science and Applications, 8: 1–17.

GHAEDİ, M., HAJJATİ, S., Z. MAHMUDİ, I. TYAGİ, AGARWAL, A. MAİTY, and V. K. GUPTA., 2015. Modeling Of Competitive Ultrasonic Assisted Removal of the Dyes - Methylene Blue and Safranin-O Using Fe_3O_4 Nanoparticles. Chemical Engineering Journal, 268: 28–37.

GHANDOOR, H., EL, ZİDAN, H. M. and KHALİL, M. H., 2012. "Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles." International Journal of Electrochemical Science, 7(6): 5734-5745.

GHASEMZADEH, GHOLAMREZA, MOMENPOUR, M., and OMİDİ, F., 2014. Applications of Nanomaterials in Water Treatment and Environmental Remediation. Revıew Paper, 8 (4): 471–82.

GİL, A, SİLES, J. A., and TORO-BAPTİSTA, E., 2018. Effect of Microwave Pretreatment On Semi-Continuous Anaerobic Digestion Of Sewage Sludge. Renewable Energy, 115: 917–25.

GOLOBİC, M, JEMEC, A., DROBNE, D., ROMİH, T., KASEMETS, T. and KAHRU, A., 2012. Upon Exposure to Cu Nanoparticles, Accumulation of Copper in the Isopod Porcellio Scaber Is Due to the Dissolved Cu Ions Inside the Digestive Tract. American Chemical Society, 46:12112–12119.

GOYAL, P., CHAKRABORTY, S. and SUPERB K. M., 2018. Multifunctional Fe_3O_4-ZnO Nanocomposites for Environmental Remediation Applications. Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 10: 28–35.

GÜNDOĞDU, M., 2016. Demir Oksit Nanopartiküller ile Metal Iyonlarının Sulardan Uzaklaştırılması, Önderiştirilmesi ve Tayini. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 191s.

GUO, D., XİE, G., and LOU, J., 2014. Mechanical Properties Of Nanoparticles: Basics and Applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (1):013-001.

GUPTA, V. K., and NAYAK, A., 2012. Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Novel Adsorbents Prepared from Orange Peel and Fe_2O_3 Nanoparticles. Chemical Engineering Journal, 180: 81–90.

HAJNOROUZİ, A., and MODARESİ, N., 2020. Direct Sono Electrochemical Method for Synthesizing Fe_3O_4 Nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 505: 166-732.

HANGXUN, X., ZEİGER, B. W. and SUSLİCK, K., 2013. Sonochemical Synthesis of Nanomaterials. Chemical Society Reviews, 42(7): 2555-2567.

HAO, W., Lİ, Y., CHEN, L. and ZHU, J., 2016. The Biological Effect of Metal Ions on the Granulation of Aerobic Granular Activated Sludge. Journal of Environmental Sciences, 44: 252–59.

HASSANJANİ-ROSHAN, A., VAEZİ, M. R., SHOKUHFAR, A. and RAJABALİ, Z., 2011. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles via Sonochemical Method and Their Characterization. Particuology, 9 (1): 95–99.

HATTORİ, SHUİCHİRO, WATANABE, M., OSONO, H., TOGİİ, H. and SASAKİ, K., 2001. Effects of an External Magnetic Field on the Flock Size and Sedimentation of Activated Sludge. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 17 (9): 833–38.

HOLM-NİELSEN, J. B., AL SEADİ, T., and OLESKOWİCZ-POPİEL, P., 2009. The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization. Bioresource Technology, 100 (22): 547–884.

IHSANULLAH, F., AL-KHALDİ, A., ABUSHARKH, B., KHALED, M., ATİEH, M. A., NASSER, M. S., LAOUİ, T. et al., 2015. Adsorptive Removal of Cadmium(II) Ions from Liquid Phase Using Acid Modified Carbon-Based Adsorbents. Journal of Molecular Liquids, 20:425–563.

İLKILIÇ, C., and DEVİREN, H., 2011. Formation of Biogas and Purification Methods of Biogas, International Advanced Technologies Symposium, 11: 16–18.

INGHAM, B., 2015. X-Ray Scattering Characterisation of Nanoparticles. Crystallography Reviews, 21(4): 229–303.

JAİN, S., JAİN, S., TİM, I., LEE, J., and WAH, Y., 2015. A Comprehensive Review on Operating Parameters and Different Pretreatment Methodologies for Anaerobic Digestion of Municipal Solid Waste. Renewable and Sustainable Energy, 52: 142–54.

KAHRU, A., and DUBOURGUİER, H. C., 2010. From Ecotoxicology To Nanoecotoxicology. Toxicology, 269 (2–3): 105–19.

KEFENİ, K. K., TİTUS A., MSAGATİ, M., and MAMBA, B. B., 2017. Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Applications in Electronic Device. Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for

Advanced Technology, 215: 37–55.
KELLEHER, B. P., Leahy, J. J., HENİHAN, A. M., O'DWYER, T. F., SUTTON, D., and LEAHY, M. J., 2002. Advances in Poultry Litter Disposal Technology - A Review. Bioresource Technology, 83 (1): 27–36.
KESTENS, V., ROEBBEN, G., HERMANN, J., JAMTİNG, A., COLEMAN, V., MİNELLİ, C., and CLİFORD, C., 2016. Challenges In The Size Analysis of a Silica Nanoparticle Mixture As Candidate Certified Reference Material. Journal of Nanoparticle Research, 18 (6): 171-181.
KHALAJ, M., KAMALİ, M., ELİSABETE, M., COSTA, V., and CAPELA, I., 2020. Green Synthesis of Nanomaterials - A Scientometric Assessment. Journal of Cleaner Production, 267: 122-036.
KHALİD, A., ARSHAD, M., ANJUM, M., MAHMOOD, T., and DAWSON, L., 2011. The Anaerobic Digestion of Solid Organic Waste. Waste Management, 21(03):101-116.
KHAN, I., KHALİD S., and KHAN, I., 2019. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. Arabian Journal of Chemistry, 12 (7): 908–31.
KHANAL, S. M., 2009. Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications. Principles and Applications,11(5): 813-978.
KİM, J., KİM, W., and LEE, C., 2013. Absolute Dominance of Hydrogenotrophic Methanogens in Full-Scale Anaerobic Sewage Sludge Digesters. Journal of Environmental Sciences, 25 (11): 2272–80.
KİM, Y. S., and KİM,Y. H., 2003. Application of Ferro-Cobalt Magnetic Fluid for Oil Sealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 267 (1): 105–10.
KOLEN'KO, Y. V., BAÑOBRE-LÓPEZ, M., RODRÍGUEZ-ABREU, C., CARBÓ-ARGİBAY, E., SAİLSMAN, A., et al., 2014. Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe_3O_4 Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia. Journal of Physical Chemistry, 118 (16): 8691–8701.
KOMİLİS, D., BARRENA, R., LORA, R., VASİLİA, G., 2017. A State of the Art Literature Review on Anaerobic Digestion of Food Waste : Influential Operating Parameters on Methane Yield. Revıew Paper, 16: 347–60.
KUMAR, A., and SAMADDER, S. M., 2020. Performance Evaluation of Anaerobic Digestion Technology For Energy Recovery From Organic Fraction of Municipal Solid Waste : A Review. Energy, 197: 117-253.
LEİS, S., DRESCH, P., PEİNTNER, U., FLİEGEROVÁ, K., 2014. Anaerobic Finding a Robust Strain for Biomethanation : Anaerobic Fungi (Neocallimastigomycota) from the Alpine Ibex (Capra Ibex) and Their Associated Methanogens. Anaerobe, 29: 34–43.
Lİ, Q., QİAO, W., WANG, X., TAKAYANAGİ, K., SHOFİE, M., and Lİ, Y., 2015. Kinetic Characterization of Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Digestion for Coffee Grounds and Waste Activated Sludge. Waste Management, 36: 77–85.
LİLİANA, N., ADİNA, E., ANDREEA, S., ROXANA, A., LAZ, C.A., MEGHEA, A., and MİHALY, M., 2016. One-Pot Synthesis of Au–ZnO–SiO_2 Nanostructures for Sunlight Photodegradation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 414: 148–59.
LİN, X., Jİ, G., LİU, Y., HUANG, Q., YANG, Z., and DU, Y., 2012. Formation Mechanism and Magnetic Properties of Hollow Fe_3O_4 Nanospheres Synthesized without Any Surfactant. CrystEngComm, 14(24): 8658-8663.

LİNTHORST, J.A., 2010. An Overview: Origins and Development of Green Chemistry. Foundations of Chemistry, 12 (1): 55–68.
LİU, J., WEİ, Y., Lİ, K., TONG, J., WANG, Y., and JİA, R., 2016. Microwave-Acid Pretreatment: A Potential Process for Enhancing Sludge Dewaterability.Water Research, 90: 225–34.
LİU, X., WANG, M., ZHANG, S., and PAN, B., 2013. Application Potential of Carbon Nanotubes in Water Treatment: A Review. Journal of Environmental Sciences, 25(7): 1263-1280.
LİU, X., XU, Q., WANG, D., ZHAO, J., WU, Y., LİU, Y., Nİ, B.J., et al., 2018. Improved Methane Production from Waste Activated Sludge by Combining Free Ammonia with Heat Pretreatment: Performance, Mechanisms and Applications. Bioresource Technology, 26(8): 230-236.
LİU, Y., ZHANG, Y., and Nİ, B.J., 2015. Zero Valent Iron Simultaneously Enhances Methane Production and Sulfate Reduction in Anaerobic Granular Sludge Reactors. Water Research, 75: 292–300.
LİU, Yiwen, ZHANG, Y., QUAN, X., Lİ, Y., ZHAO, Z., and CHEN, S., 2012. Optimization of Anaerobic Acidogenesis by Adding Fe0 Powder to Enhance Anaerobic Wastewater Treatment. Chemical Engineering Journal, 192: 179–85.
LUO, K., YANG, Q., YU, J., Lİ, X., YANG, G. J., XİE, B., YANG, F., ZHENG, W., and ZENG, G., 2011. Combined Effect of Sodium Dodecyl Sulfate and Enzyme on Waste Activated Sludge Hydrolysis and Acidification. Bioresource Technology, 102 (14): 7103–10.
LYKHACH, Y., KOZLOV, S. M., SKÁLA, T., TOVT, A., et al., 2016. Counting Electrons on Supported Nanoparticles. Nature Materials, 15 (3): 284–88.
MA, F., Lİ, X., WANG, S., WANG, H., and ZHAO, G., 2018. Improved Process Performance of the Acidification Phase in a Two-Stage Anaerobic Digestion of Complex Organic Waste: Effects of an Iron Oxide-Zeolite Additive. Bioresource Technology, 262: 169–76.
MA, L., ZHOU, L., RUAN, M.Y., GU, J. D., and MU, B.Z., 2019. Simultaneous Methanogenesis and Acetogenesis From The Greenhouse Carbon Dioxide By An Enrichment Culture Supplemented With Zero-Valent Iron. Renewable Energy, 132: 861–70.
MA, S. J., MA, H. J., HU, H.D., and REN, H. Q., 2019. Effect of Mixing Intensity on Hydrolysis and Acidification of Sewage Sludge in Two-Stage Anaerobic Digestion: Characteristics of Dissolved Organic Matter and the Key Microorganisms. Water Research, 148: 359–67.
MAENSİRİ, S., WONGPRATAT, U., CHANLEK, N.,TİPSAWAT, P., PHUMYİNG, S., and CHOKPRASOMBAT, K., 2017. Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties. Applied Surface Science, 446: 287–92.
MALAMİS, S., KATSOU, E., FABİO, S., BOLZONELLA, D., and FATONE, F., 2014. Biological Nutrients Removal from the Supernatant Originating from the Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste. Critical Reviews in Biotechnology, 10(3): 388-551.
MAO, C., FENG, Y., WANG, X., and REN, G., 2015. Review on Research Achievements of Biogas from Anaerobic Digestion. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45: 02-032.
MAURER-JONES, M. A., IAN, L. GUNSOLUS, C., MURPHY, J., and HAYNES,

C. L., 2013. Toxicity of Engineered Nanoparticles in the Environment. Analytical Chemistry, 85(6): 3036-3049.

MİRZADEH, E., and AKHBARİ, K., 2016. Synthesis of Nanomaterials with Desirable Morphologies from Metal-Organic Frameworks for Various Applications. CrystEngComm, 18 (39): 7410–24.

MORETTO, G., VALENTİNO, F., PAVAN, P., MAJONE, M., and BOLZONELLA, M., 2019. Optimization of Urban Waste Fermentation for Volatile Fatty Acids Production. Waste Management, 92: 21–29.

MU, Hui, Yinguang Chen, and Naidong Xiao. 2011. Effects of Metal Oxide Nanoparticles (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 and ZnO) on Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion. Bioresource Technology, 102 (22): 103-511.

MUEHLETHALER, Cyril, Marco Leona, and John R. Lombardi. 2016. Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science. Analytical Chemistry, 88 (1): 152–69.

NOONARİ, A. A., R. B. Mahar, A. R. Sahito, and K. M. Brohi. 2019. Anaerobic Co-Digestion of Canola Straw and Banana Plant Wastes with Buffalo Dung: Effect of Fe_3O_4 Nanoparticles on Methane Yield. Renewable Energy, 133: 1046–54.

NOPENS, I., BATSTONE, D. J., COPP, J.B., JEPPSSON U., VOLCKE E., ALEX J., and VANROLLEGHEM, P. A., 2009. An ASM/ADM Model Interface for Dynamic Plant-Wide Simulation. Water Research, 43 (7): 191–323.

OPREA, B., MARTÍNEZ L., ROMÁN, E., VANEA, E., SİMON. S., and HUTTEL, Y., 2015. Dispersion and Functionalization of Nanoparticles Synthesized by Gas Aggregation Source: Opening New Routes Toward the Fabrication of Nanoparticles for Biomedicine. Langmuir, 31 (51): 138–320.

OWENS, G. J., SİNGH, R. K., FOROUTAN F., ALQAYSİ, M., HAN C. M., MAHAPATRA C., KİM H.W., and KNOWLES J. C., 2016. Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications. Progress in Materials Science, 77: 1–79.

OWUSU-AGYEMAN, I., PLAZA, E., and CETECİOGLU, Z, 2020. Production of Volatile Fatty Acids through Co-Digestion of Sewage Sludge and External Organic Waste: Effect of Substrate Proportions and Long-Term Operation. Waste Management, 112: 30–39.

OYETADE, O. A., SKELTON, A. A., and NYAMORİ, V., 2017. Experimental and DFT Studies On The Selective Adsorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} From Aqueous Solution By Nitrogen-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. Separation and Purification Technology, 188: 174–87.

OZAKİ, H., LİU, Z., and TERASHİMA, Y., 1991. Utilization of Microorganisms Immobilized with Magnetic Particles for Sewage and Wastewater Treatment. In Water Science and Technology, 23:112–536.

ÖZEL, F., 2015. Süperparamanyetik Demir Oksit Nanoparçacıklar: Sentezi, Yüzey Modifikasyonu, Yapısal ve Manyetik Karakterizasyonu Ile Toksik Etkinin Incelenmesi. Balıkesir Üviversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir, 144s.

PANİGRAHİ, S., and DUBEY B. K., 2019. A Critical Review on Operating Parameters and Strategies to Improve the Biogas Yield from Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste. Renewable Energy, 143: 779–97.

PATEL, R., PADHİ, T., and SAHU, M. K., 2013. Synthesis of Magnetic Iron-Oxide Nanoparticle through Micro Emulsion for Environmental Application. Journal

Article, 13: 2258-2294.
PENG, K., FU, L., YANG, H., and OUYANG, J., 2016. Perovskite La FeO_3/Montmorillonite Nanocomposites: Synthesis, Interface Characteristics and Enhanced Photocatalytic Activity. Scientific Reports, 6: 1–10.
PRİYADARSHANA, G., KOTTEGODA, N., SENARATNE, A., ALWİS, A., and KARUNARATNE, V., 2015. Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Top-down Approach from a High Purity Ore. Journal of Nanomaterials, 8: 312–317.
QİAO, L., and SWİHART, M. T., 2017. Solution-Phase Synthesis of Transition Metal Oxide Nanocrystals: Morphologies, Formulae, and Mechanisms. Advances in Colloid and Interface Science, 244: 199–266.
QİN, Y., WANG, H., Lİ, X., JİAYANG, J., and WU, W., 2017. Improving Methane Yield from Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) with Magnetic Rice-Straw Biochar. Bioresource Technology, 245: 1058–66.
RAMİMOGHADAM, D., and BAGHERİ, S., 2014. Progress in Electrochemical Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 368: 207–29.
RAVURİ, H. K., 2013. Role of Factors Influencing on Anaerobic Process for Production of Bio Hydrogen: Future Fuel. International Journal of Advanced Chemistry, 1 (2): 213-218.
Reddy, L. HARİVARDHAN, J., ARİAS, L., NİCOLAS, J., and COUVREUR, P., 2012. Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. Chemical Reviews, 112 (11): 581–878.
REİSS, G., and HÜTTEN, A., 2005. Applications beyond Data Storage. Nature Materials, 4 (10): 725–26.
REN, X., CHEN, Y., GUO, L., She, Z., Gao, M., ZHAO, Y., and SHAO, M., 2018. The Influence of Fe^{2+}, Fe^{3+} and Magnet Powder (Fe_3O_4) on Aerobic Granulation and Their Mechanisms. Ecotoxicology and Environmental Safety, 164: 1–11.
REYES-CONTRERAS, C., LEİVA A. M., and VİDAL, G., 2019. Evaluation of Triclosan Toxic Effects on the Methanogenic Activity. Electronic Journal of Biotechnology, 39: 61–66.
ROGOZEA, E. A., OLTEANU, N., PETCU, L., ROXANA, A., LAZAR, C. A., MEGHEA, A., and MİHALY, M., 2016. Extension of Optical Properties of ZnO/SiO_2 Materials Induced by Incorporation of Au or NiO Nanoparticles. Optical Materials, 56: 45–48..
ROGOZEA, E. A., ROXANA, A., LİLİANA, N., ANDREEA, C., CADAR, D., and MİHALY, M., 2017. Tandem Adsorption-Photodegradation Activity Induced by Light on NiO-ZnO p–n Couple Modified Silica Nanomaterials. Materials Science in Semiconductor Processing, 57: 1–11.
ROMERO-GÜİZA, M., ZAHEDİ, S., MONSALVO, V., ICARAN, P., and PİJUAN, M., 2019. Nitrite and Free Nitrous Acid Sludge Pre-Treatments to Enhance Methane Production in Continuous Anaerobic Digestion: Comparing Process Performance and Associated Costs. Waste Management, 95: 526–34.
ROXANA, A., LİLİANA, N., ANDREEA, C., ADİNA, E., and MİHALY, M., 2016. One-Pot Synthesis of Fluorescent $Au@SiO_2$ and $SiO_2@Au$ Nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry, 9: 854–64.
ROY, H. S., SATRİYO, K., PRAPTİNİNGSİH, G. A., SALAFUDİN, S., AGUS, Y., IMAM, W., and SALUNDİK, D., 2014. The Study of Optimization Hydrolysis

Substrate Retention Time and Augmentation as an Effort to Increasing Biogas Productivity from Jatropha Curcas Linn. Capsule Husk at Two Stage Digestion. In Energy Procedia, 47:255–62.

SAEED, K., and KHAN, I., 2016. Preparation and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube/Nylon Nanocomposites. Instrumentation Science and Technology, 44 (4): 435–44.

SAVOLAİNEN, K., PYLKKÄNEN, L., NORPPA, H., Falck, G., LİNDBERG, H., Tuomi, T., Vippola, M., et al., 2010. Nanotechnologies, Engineered Nanomaterials and Occupational Health and Safety - A Review. Safety Science, 48(8): 957-963.

SEDERS DİETRİCH, L., SAHU, A. M., Biswas, P., and Fein, J. B., 2012. Experimental Study of TiO_2 Nanoparticle Adhesion to Silica and Fe(III) Oxide-Coated Silica Surfaces. Chemical Geology, 332(333): 148–56.

Sezgin, Y., 2013. Çamur Azaltım Tekniklerindeki Yeni Gelişmeler Fotokatalitik Çamur Dezentegrasyonu. Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ, 82s.

SHAFİ, K., ULMAN, A., DYAL, A., YAN, X., YANG, N.L., 2002. Magnetic Enhancement of γ-Fe_2O_3 Nanoparticles by Sonochemical Coating. Chemistry of Materials, 14 (4): 1778–87.

SHİ, Y., XİNG, Y., DENG, S., ZHAO, B., FU, Y., and LİU, Z., 2020. Synthesis of Proanthocyanidins-Functionalized Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles with High Solubility for Removal of Heavy-Metal Ions. Chemical Physics Letters, 753: 137-600.

SİNGH, P., SHARMA, K., HASİJA, V., SHARMA,V., SHARMA, S., RAİZADA, P., SİNGH, M. A., SAİNİ, K., HOSSEİNİ-BANDEGHARAEİ, A., and THAKUR, V. K., 2019. Systematic Review on Applicability of Magnetic Iron Oxides–Integrated Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants in Water. Materials Today Chemistry, 14: 100-186.

SİNGH, P., GAUTAM, S., SHANDİLYA, P., PRİYA, B., SİNGH, V. P., and RAİZADA, P., 2017. Graphene Bentonite Supported $ZnFe_2O_4$ as Superparamagnetic Photocatalyst for Antibiotic Degradation. Advanced Materials Letters, 8 (3): 229–38.

SKİNNER, S. J., STUDER, L. J., DİXON, D. R., HİLLİS, P., REES, C. A., WALL R. C., CAVALİDA, R. G., and SCALES, P. J., 2015. Quantification of Wastewater Sludge Dewatering. Water Research, 82: 2–13.

SONG, J. M., ZHANG J., NİU, H. L., MAO, C. J., ZHANG, S.Y., and SHEN, Y. H., 2015. $ZnFe_2O$ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gas Sensing Property for Acetone. Sensors and Actuators, B: Chemical, 221: 55–62.

SU, H., ZHANG, C., Baeyens, J., and TAN, T., 2014. Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste for Biogas Production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38: 383–92.

SUANON, F. Sun, Q., Mama, D., Lİ, J., DİMON, B., and YU, C. P., 2016. Effect of Nanoscale Zero-Valent Iron and Magnetite (Fe_3O_4) on the Fate of Metals during Anaerobic Digestion of Sludge. Water Research, 88: 897–903.

TALEBİAN, N., and Kheiri, M., 2014. Sol-Gel Derived Nanostructured Nickel Oxide Films: Effect of Solvent on Crystallographic Orientations. Solid State Sciences, 27: 79–83.

TAO, B., ZHANG, Q., LİU, Z., and GENG, B., 2012. Cooperative Effect of PH Value and Anions on Single-Crystalline Hexagonal and Circular α-Fe_2O_3 Nanorings. Materials Chemistry and Physics, 136 (2–3): 604–12.

THAKUR, S., RAI, R., and SHARMA, S., 2015. Structural Characterization and Magnetic Study of $NiFexO_4$ Synthesized by Co-Precipitation Method. Materials Letters, 139: 368–72.

THANH HUYEN, L., DUC, D. S., HOAN, N. X., THO, N. H., and VİET, N. X., 2019. Synthesis of Fe_3O_4-Reduced Graphene Oxide Modified Tissue-Paper and Application in the Treatment of Methylene Blue."VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology, 35(3): 114-258.

TUFANER, F., 2016. Investıgatıon of Bıogas Productıon Potentıal and Adaptatıon to Cattle Manure of Anaerobıc Flocular Sludge Seed Suretiyle , CH_4 , CO_2 , NH_3 ve H_2S Gibi Son Ürünlere Dönüştürülmesi Olarak Tanımlanmaktadır. Araştırma Makalesi, 7 (2): 183–90.

TUNCA, E., 2015. Nanoteknolojini Temeli Nanopartiküller ve Nanopartiküllerin Fitoremediasyonu. Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg., 5 (2): 23–34.

TURAN, N.B., ERKAN, H. S., ENGİN, G. O., and BİLGİLİ, M. S., 2019. Nanoparticles in the Aquatic Environment: Usage, Properties, Transformation and Toxicity—A Review. Process Safety and Environmental Protection, 8:8-14.

UGWU, S. N, BİSCOFF, R. K., and ENWEREMADU, C. C., 2020. A Meta-Analysis of Iron-Based Additives on Enhancements of Biogas Yields during Anaerobic Digestion of Organic Wastes. Journal of Cleaner Production, 269: 122-449.

ULLAH, H., KHAN, I., YAMANİ, H., and QURASHİ, A., 2017. Sonochemical-Driven Ultrafast Facile Synthesis of SnO_2 Nanoparticles: Growth Mechanism Structural Electrical and Hydrogen Gas Sensing Properties. Ultrasonics Sonochemistry, 34: 484–90.

ÜNŞAR, E., 2018. What Kind of Effects Do Fe_2O_3 and Al_2O_3 Nanoparticles Have on Anaerobic Digestion, Inhibition or Enhancement?. Chemosphere, 211: 726–35.

ÜNŞAR, E., and PERENDECİ, N., 2016. Nanopartiküllerin Çevresel Akıbetleri ve Anaerobik Parçalanma Prosesine Etkileri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22 (6): 503–12.

WANG, D., LİU, X., ZENG, G., ZHAO, J., LİU, Y., WANG, Q., CHEN, F., Lİ, X., and Yang, Q., 2018. Understanding the Impact of Cationic Polyacrylamide on Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge. Water Research, 13: 281-290.

WANG, F., SONG, L., TENG, X., XİA, J., XU, Z. Y., and WANG, W.P., 2019. Synthesis, Structure, Magnetism and Photocatalysis of α-Fe_2O_3 Nanosnowflakes. RSC Advances, 9 (61): 353–7283.

WANG, J., Yang, N., Tang, H., Dong, Z., JİN, Q., Yang, M., KİSAİLUS, D., ZHAO, H., Tang, Z., and WANG, D., 2013. Accurate Control of Multishelled Co_3O_4 Hollow Microspheres as High-Performance Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. Angewandte Chemie, 125 (25): 654–548.

WANG, L., MA, W., XU L., CHEN W., ZHU, Y., XU, C., and KOTOV, N. A., 2010. Nanoparticle-Based Environmental Sensors. In Materials Science and Engineering R: Reports, 70(3-6): 265-274.

WANG, Q., ZHANG, P., BAO, S., LİANG, J., WU, Y., CHEN, N., WANG, S., and CAİ, Y., 2020. Chain Elongation Performances with Anaerobic Fermentation Liquid from Sewage Sludge with High Total Solid as Electron Acceptor.

Bioresource Technology, 306: 123-188.
WANG, T., ZHANG, D., DAI, L., CHEN, Y., and DAI X., 2016. Effects of Metal Nanoparticles on Methane Production from Waste-Activated Sludge and Microorganism Community Shift in Anaerobic Granular Sludge. Scientific Reports, 6: 285-287.
WANG, X., YANG, G., FENG, Y., REN, G., and HAN, X., 2012. Optimizing Feeding Composition and Carbon-Nitrogen Ratios for Improved Methane Yield during Anaerobic Co-Digestion of Dairy, Chicken Manure and Wheat Straw. Bioresource Technology, 120: 78–83.
WANG, Y., HAN, K., WANG, D., Yİ, N., TENG, Y., WANG, W., LİU, L., and WANG, H., 2020. Revealing the Mechanisms of Triclosan Affecting of Methane Production from Waste Activated Sludge. Bioresource Technology, 312: 123-505.
WU, H., LİU, G., WANG, X., ZHANG, J., CHEN,Y., SHİ, J., YANG, H., HU, H., and YANG, S., 2011. Solvothermal Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles Loaded on Multiwalled Carbon Nanotubes for Magnetic Resonance Imaging and Drug Delivery. Acta Biomaterialia, 7 (9): 3496–3504.
WU, W., HE, Q., and JIANG, C., 2008. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. Nanoscale Research Letters, 3 (11): 397–415.
WU, W., Wu, Z., YU, T., JIANG, C., and KİM W. S., 2015. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. Science and Technology of Advanced Materials, 16 (2): 230-501.
XİNG, Y., Jin,Y., SI, J. C., PENG, M. L., WANG, X. F., CHEN, C., and CUI, Y.L., 2015. Controllable Synthesis and Characterization of Fe_3O_4/Au Composite Nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 380 (1): 150–56.
YADVİKA, S., KOHLİ, S., and RANA, V., 2004. Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques - A Review. Bioresource Technology, 95(1): 1-10.
YAHMED, N. B., CARRERE, H., MARZOUKİ, M. N., and SMAALI, I., 2017. Enhancement of Biogas Production from Ulva Sp. by Using Solid-State Fermentation as Biological Pretreatment. Algal Research, 27: 206–14.
YANG, Q., LUO, K., Lİ, X. M., WANG, D., ZHENG, W., ZENG, G., and LİU, J.J., 2010. Enhanced Efficiency of Biological Excess Sludge Hydrolysis under Anaerobic Digestion by Additional Enzymes. Bioresource Technology, 101 (9): 292–430.
YANG, Y., ZHANG, C., and HU, Z., 2013. Impact of Metallic and Metal Oxide Nanoparticles on Wastewater Treatment and Anaerobic Digestion. Environmental Sciences: Processes and Impacts, 15(1): 39-48.
YANG, Z., Wu, Y., Guo, H., MA, X., H., LİN, C. E., ZHOU, Y., CAO, B., and TANG. C. Y., 2017. A Novel Thin-Film Nano-Templated Composite Membrane with in Situ Silver Nanoparticles Loading: Separation Performance Enhancement and Implications. Journal of Membrane Science, 544: 351-358.
YENİGÜN, O., and DEMİREL, B., 2013. Ammonia Inhibition in Anaerobic Digestion : A Review. Process Biochemistry, 48 (5–6): 901–11.
YİN, D., LİU, W., ZHAİ, N., YANG, G., WANG, X., FENG, Y., and Ren, G., 2014. Anaerobic Digestion of Pig and Dairy Manure under Photo-Dark Fermentation

Condition. Bioresource Technology, 166: 373–80.
YU, J., GUO, M. Xu, X., and GUAN, B., 2014. The Role of Temperature and $CaCl_2$ in Activated Sludge Dewatering under Hydrothermal Treatment. Water Research, 50: 10-17.
YUAN, Y., HU, X., CHEN, H., ZHOU, Y., ZHOU, Y., and WANG, D., 2019. Advances in Enhanced Volatile Fatty Acid Production from Anaerobic Fermentation of Waste Activated Sludge. Science of the Total Environment, 694: 133-741.
ZENG, S., DUAN, S., TANG, R., LI, L., LIU, C., and SUN, D., 2014. Magnetically Separable $Ni0.6Fe_2.4O_4$ Nanoparticles as an Effective Adsorbent for Dye Removal: Synthesis and Study on the Kinetic and Thermodynamic Behaviors for Dye Adsorption. Chemical Engineering Journal, 258: 218–28.
ZHANG, X., LAI, Z., LİU, Z., TAN, C., HUANG, Y., LI B., HUANG, W., and ZHANG, H., 2015. A Facile and Universal Top-down Method for Preparation of Monodisperse Transition-Metal Dichalcogenide Nanodots. Angewandte Chemie - International Edition, 54 (18): 5425–28.
ZHANG, Y., HU, R., TİAN, J., and LI, T., 2018. Disintegration of Waste Activated Sludge with Composite Ferrate Solution: Sludge Reduction and Settleability. Bioresource Technology, 267: 126–32.
ZHANG, Y., YANG, Z., XU, R., XIANG, Y., JIA, M., HU, J,, and ZHENG, Y., 2019. Enhanced Mesophilic Anaerobic Digestion Of Waste Sludge With The IronNanoparticles Addition and Kinetic Analysis. Science of the Total Environment, 683: 124–33.
ZHANG, Y., JİNG, Y., QUAN, X., LİU, Y., and ONU, P., 2011. A Built-in Zero Valent Iron Anaerobic Reactor to Enhance Treatment of Azo Dye Wastewater. Water Science and Technology, 63 (4): 741–46.
ZHANG, Y., JİNG, Y., ZHANG, J., SUN, L., and QUAN, X., 2011. Performance of a ZVI-UASB Reactor for Azo Dye Wastewater Treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86 (2): 199–204.
ZHANG, Z., GUO, L., WANG, Y., ZHAO, Y., SHE, Z., GAO, M., and GUO, Y., 2020. Application of Iron Oxide (Fe_3O_4) Nanoparticles during the Two-Stage Anaerobic Digestion with Waste Sludge: Impact on the Biogas Production and the Substrate Metabolism. Renewable Energy, 146: 2724–35.
ZHAO, Z., ZHANG, Y., Li, Y., QUAN, X., and ZHAO, Z., 2018. Comparing the Mechanisms of ZVI and Fe_3O_4 for Promoting Waste-Activated Sludge Digestion. Water Research, 144:126–33.
ZHOU, J., YANG, J., YU, Q., YONG, X., XIE, X., ZHANG, L., WEI, P., and JIA, H., 2017. Different Organic Loading Rates on the Biogas Production during the Anaerobic Digestion of Rice Straw: A Pilot Study. Bioresource Technology, 244: 865-871.
ZHOU, L., RUAN, M., ZHANG, X., NIU, C., HUANG, B., and HUANG, D., 2015. A Feasible Strategy for Promoting Activated Sludge Hydrolysis by Using Ironporphyrin Modified Fe_3O_4 Nanoparticles as an Efficient Biomimic Catalyst. Chemical Engineering Journal, 280: 248–55.
ZHOU, Y., Dong, C. K., HAN, L, YANG, J., and DU, X. W., 2016. Top-Down Preparation of Active Cobalt Oxide Catalyst. ACS Catalysis, 6 (10): 6699–6703.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Nurcan ATEŞ
Uyruğu : T.C.
DoğumYeri veTarihi : Şanlıurfa / 1995
Telefon : 05458292856
Fax : ---
e-mail : nurcnates19@gmail.com
nurcan.ates@harran.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	BitirmeYılı
Lise	: Esentepe İMKB Anadolu Lisesi, Şanlıurfa	2012
Üniversite	: Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Şanlıurfa	2018
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enst., Şanlıurfa	2020

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

Demir, Ö., Uçar, D., Ateş, N., 2018. Serbest Amonyak ile Ön Arıtımın Anaerobik Çürütme Performansına Etkileri, Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi, Şanlıurfa.

Demir, Ö., Uçar, D., Ateş, N., 2019. Photovaltaic Electrocoagulation Proces in Waswater Treatment, 3 Th Internatıonal Engıneerıng And Natural Scıences Conference, Diyarbakır.

Ateş, N., Demir, Ö., Uçar, D., 2019. Effects Of Magnetıc Nanopartıcules On Anaerobıc Corruptıon Performance, 4 Th Internatıonal Engıneerıng And Natural Scıences Conference, Diyarbakır.